



SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE COBRE E FERRO SUPORTADOS
EM NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO

Juliana da Silva Xavier

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto das Chagas Júnior

Rio de Janeiro

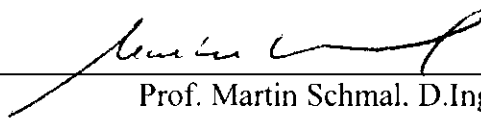
Agosto de 2018

SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE COBRE E FERRO SUPORTADOS
EM NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO

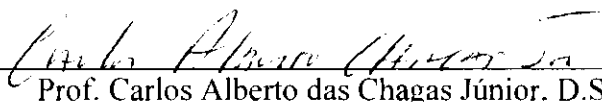
Juliana da Silva Xavier

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

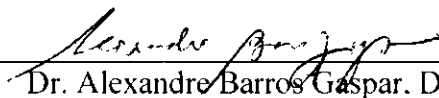
Examinada por:



Prof. Martin Schmal. D.Ing.



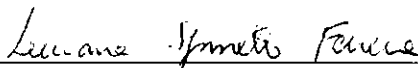
Prof. Carlos Alberto das Chagas Júnior. D.Sc.



Dr. Alexandre Barros Gaspar. D.Sc.



Profa. Rita de Cássia Colman Simões. D.Sc.



Profa. Luciana Spinelli Ferreira. D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2018

Xavier, Juliana da Silva

Síntese de catalisadores à base de cobre e ferro suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reação de oxidação preferencial de CO. / Juliana da Silva Xavier – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVII, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto das Chagas Júnior.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 83-93

1. Nanotubos de carbono. 2. Catalisadores de cobre e ferro. 3. PROX-CO. I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

Dedico esta Dissertação, com amor e carinho, aos meus pais, Rosicleria e Sebastião, aos meus irmãos, Eliane, Fabíolla, Marcos Vinícios e Taiana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por estar sempre comigo e por ter me fortalecido nos momentos mais difíceis de toda a minha caminhada.

Aos meus queridos e amados pais, Sebastião Oliveira Xavier e Rosicleria Dias da Silva Xavier, meus maiores exemplos de vida e amor, por terem me apoiado em todo o tempo. E aos meus amados irmãos: Eliane, Fabíolla, Marcos Vinícios e Taiana. Sem vocês este sonho não seria possível.

Aos meus queridos orientadores Martin Schmal e Carlos Alberto das Chagas Jr., por acreditarem no meu trabalho, pela paciência e por todo o ensinamento. Foi uma honra poder trabalhar com vocês, esse período foi de elevado enriquecimento profissional e pessoal.

Aos técnicos do Núcleo de Catálise (NUCAT) Anexo e I-2000 (Carlos André, Marcos Anacleto, Rodrigo, Evelyn, Marta, Sidney, Dora, Macarrão, Ayr, Célio e Lucas), por todo o apoio. Vocês foram muito importantes para a realização dessa dissertação.

À Fabiana Mendes, do Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pelas análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.

À Thacila, do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia RAMAN, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), pelas análises de espectroscopia RAMAN.

Ao Professor Robinson Luciano Manfro, do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH – EQ/UFRJ), por ceder o equipamento de difração de raios-X para as análises.

Aos amigos do NUCAT: Henrique (Lasanha), Vitinho (Migo), Kariny, Neusa, Josi, Débora Dionizio, Gleicielle e Priscilla pelo carinho e amizade.

Aos grandes amigos do PENT: Isabelle Cornelsen, Jéssica Alves (Tambaqui), Vladimir Figueiredo, Dayana Sanches, Umberto Siciliano, Jardel Belo e Tadeu Henrique pela amizade, pela força e por cada abraço. A vida no Rio de Janeiro foi mais fácil com vocês.

Aos queridos amigos André, Nanda, Brover e Frederico. Não sei como explicar o amor que tenho por vocês e a minha gratidão por tudo. Vocês são mais que especiais em minha vida. Foram o meu porto seguro aqui no Rio de Janeiro e nunca vou esquecer de cada viagem de trem para Campo Grande, de cada sorriso, de cada abraço e do acolhimento recebido por vocês.

Aos amigos da carona Fonseca e Região Oceânica, em especial ao Rodrigo e Mariana por fazerem o caminho de Niterói para o Fundão ser mais rápida e animada.

A todo o corpo docente do Programa de Engenharia da Nanotecnologia (PENT) e ao Rafael Calazans, secretário do Programa, por todo apoio prestado.

A todos que de alguma forma tornaram esse trabalho possível, meu muito obrigada.

Por fim, à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE COBRE E FERRO SUPORTADOS
EM NANOTUBOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE CO

Juliana da Silva Xavier

Agosto/2018

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto das Chagas Júnior.

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste trabalho, catalisadores monometálicos de cobre (Cu) e ferro (Fe) e bimetálico de Cu-Fe suportados em nanotubos de carbono funcionalizado (NTCF) foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂, espectroscopia RAMAN, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), redução com programação de temperatura (TPR) e reação superficial com programação de temperatura (TPSR). Resultados de caracterização indicam que o tratamento oxidativo aplicado aos nanotubos de carbono (NTC) não foi eficiente, uma vez que o NTCF apresentou uma baixa área específica. Resultados de DRX, TPR e XPS confirmaram a presença das fases CuO e Fe₂O₃ nos catalisadores. Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO). Todos os catalisadores apresentaram uma baixa conversão de CO, sendo mais seletivos para reação de oxidação do hidrogênio. Os testes de estabilidade mostraram que os catalisadores foram estáveis durante um período de 20h de reação a 300 °C.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE-SUPPORTED COPPER- AND IRON-BASED CATALYSTS AND THEIR APPLICATION TO CO PREFERENTIAL OXIDATION REACTION.

Juliana da Silva Xavier

August/2018

Advisors: Martin Schmal

Carlos Alberto das Chagas Júnior.

Department: Nanotechnology Engineering

Herein, copper (Cu) and iron (Fe) monometallic, and copper-iron (Cu-Fe) bimetallic catalysts supported on functionalized carbon nanotubes (FCNT) were prepared by wet impregnation method. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, RAMAN spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) temperature-programmed reduction (TPR) and temperature-programmed superficial reaction (TPSR). Characterization results indicated that the oxidative treatment applied to the carbon nanotubes was not efficient, since the FCNT presented a low surface area. XRD, TPR and XPS results confirmed the presence of CuO and Fe₂O₃ phases in the catalysts. The catalysts were evaluated in carbon monoxide preferential oxidation reaction (PROX-CO). All catalysts presented a low CO conversion, and were more selective to hydrogen oxidation reaction. Stability tests have shown that the catalysts were stable for 20 h at 300 °C.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	4
1.1.1 Objetivos específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO)	5
2.2 Catalisadores a base de óxidos de Cu e Fe utilizados na reação PROX-CO	6
2.3 Nanotubos de carbono (NTC).....	8
2.3.1 Propriedades dos NTC	9
2.3.2 Defeitos estruturais dos NTC	12
2.3.3 Síntese dos NTC	13
2.3.4 Funcionalização e purificação dos NTC	14
2.3.5 Caracterização dos NTC.....	15
2.4 NTC como suporte na reação PROX-CO	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Materiais utilizados.....	23
3.1.1 Reagentes e materiais.....	23
3.1.2 Gases	23
3.2 Metodologia experimental	23
3.2.1 Nomenclatura das amostras.....	23
3.2.2 Funcionalização dos NTC	24
3.2.3 Síntese dos catalisadores	25
3.3 Caracterização dos catalisadores	26
3.3.1 Análise termogravimétrica (ATG)	26
3.3.2 Fisissorção de Nitrogênio.....	26
3.3.3 Difração de raios X (DRX)	27

3.3.4 Espectroscopia RAMAN.....	27
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).....	28
3.3.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	28
3.3.7 Redução com programação de temperatura (TPR).....	29
3.3.8 Reação superficial com programação de temperatura (TPSR).....	31
3.4 Testes catalíticos isotérmicos	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Caracterização dos NTC e NTCF.....	33
4.1.1 Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica derivada (DTG).....	33
4.1.2 Fisissorção de nitrogênio (N ₂).....	35
4.1.4 Espectroscopia RAMAN.....	39
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.2 Caracterização dos catalisadores	42
4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica derivada (DTG).....	42
4.2.1 Fisissorção de N ₂	45
4.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	46
4.2.4 Espectroscopia RAMAN.....	49
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).....	51
4.2.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	59
4.2.7 Redução com Programação de Temperatura (TPR-H ₂).....	63
4.2.8 Reação superficial com programação de temperatura (TPSR)	66
4.3 Testes catalíticos	69
4.3.1 Difração de raios X (DRX) após teste catalítico	74

4.3.2	TESTES CATALÍTICOS ADICIONAIS COM VARIAÇÃO DA CARGA.....	76
5.	CONCLUSÕES	80
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Emissões de CO ₂ (toneladas) gerados pela queima de combustíveis fósseis no Brasil. (Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa, SEEG, 2016). Disponível em: < http://plataforma.seeg.eco.br/sectors/energia >.....	1
Figura 2.1 - Representação esquemática de um (a) nanotubo de paredes simples e (b) de um nanotubos de parede múltiplas. Fonte: ZARBIN <i>et al.</i> , 2007.....	11
Figura 2.2 - (a) Representação da folha de grafeno para definir o vetor quiral e (b) os três tipos de NTC possíveis: (i) <i>armchair</i> ($\theta = 0^\circ$); (ii) zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (BELIN, EPRON, 2005; DRESSELHAUS <i>et al.</i> , 1995).....	13
Figura 2.3 (a) e (b) - Defeitos estruturais nos NTC. Fonte: Adaptado de LEHMAN <i>et al.</i> , 2011.....	14
Figura 2.4 - Micrografias de MET de um NTC. As linhas brancas são utilizadas na determinação do espaçamento entre as camadas dos NTC (BELIN e EPRON, 2005).....	17
Figura 2.5 - Padrão de DRX dos NTC. Os picos mais significativos estão notados com índices de Miller. A presença de catalisadores residuais (Co e Mo) na amostra está indicado por asteriscos. Fonte: BELIN, EPRON, 2005.....	18
Figura 2.6 - Espectro RAMAN característico dos NTC produzidos por descarga elétrica. Fonte: Adaptado de BELIN, EPRON, 2005.....	19
Figura 3.1 - Esquema de funcionalização dos NTC pelo método oxidativo com HNO ₃	26
Figura 4.1 - Perfis de ATG e DTG dos (a) NTC e (b) NTCF. Y _R refere-se à massa residual e I (demarcado em cinza) é a região da faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa.....	34
Figura 4.2 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C dos (a) NTC e (b) NTCF.	37
Figura 4.3 - Difractogramas de raios X dos NTC e NTCF. Os pontilhados assinalam os planos do Grafite (PDF#41-1487).....	38
Figura 4.4 - Resultados da Espectroscopia RAMAN para os NTC e NTCF.....	41
Figura 4.5 (a) e (b) - Micrografias dos NTC, obtidas por MEV.....	43
Figura 4.6 - Resultado das análises de ATG e DTG do (a) sal precursor Nitrato de cobre II, Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O e (b) do sal precursor Nitrato de ferro III, Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O.....	44
Figura 4.7 - ATG das amostras Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.8 - Isotermas dos catalisadores (a) Cu/NTCF, (b) Fe/NTCF e (c) Cu-Fe/NTCF. Os quadrados preenchidos em preto correspondem à adsorção e as bolas não preenchidas, a dessorção.....	47
Figura 4.9 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores preparados. Os pontilhados assinalam os planos do Grafite (PDF#41-1487), os losangos (♦) assinalam os picos referentes ao CuO (ficha PDF#48-1548) e os triângulos (▼) assinalam os picos referentes ao Fe ₂ O ₃ (ficha PDF#33-0664).....	48
Figura 4.10 - Resultados da Espectroscopia RAMAN para os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.....	50
Figura 4.11 - Micrografias do catalisador Cu/NTCF. (a), (c) e (e) detector de elétrons secundários (ETD, <i>Everhart-Thornley Detector</i>) e (b), (d) e (f) detector de elétrons retroespalhados (BSED, <i>BackScatter Electron Diffraction</i>).....	53
Figura 4.12 - MEV-EDS do catalisador Cu/NTCF, com identificação dos elementos O e Cu.....	55
Figura 4.13 - Micrografias do catalisador Fe/NTCF. (a) e (c) detector de elétrons secundários (ETD, <i>Everhart-Thornley Detector</i>) e (b) e (d) detector de elétrons retroespalhados (BSED, <i>BackScatter Electron Diffraction</i>).....	56
Figura 4.14 - MEV-EDS do catalisador Fe/NTCF, com identificação dos elementos O e Fe.....	57
Figura 4.15 - Micrografias do catalisador Cu-Fe/NTCF. (a) e (c) detector de elétrons secundários (ETD, <i>Everhart-Thornley Detector</i>) e (b) e (d) detector de elétrons retroespalhados (BSED, <i>BackScatter Electron Diffraction</i>).....	58
Figura 4.16 - MEV-EDS do catalisador Cu-Fe/NTCF, com identificação dos elementos O, Cu e Fe.....	59
Figura 4.17 - Espectros XPS dos catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF. Survey, (b) Cu 2p e (c) Fe 2p. Utilizou-se uma fonte de raios X AlK α monocromatizada.....	60
Figura 4.18 - Perfis de formação de H ₂ O durante a redução do suporte e dos catalisadores preparados.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.19 - Reação superficial com programação de temperatura (TPSR), utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O ₂ /He, 1% (v/v) CO/He, 60% (v/v) H ₂ e balanço de He. (a) NTCF, (b) Cu/NTCF, (c) Fe/NTCF e (d) Cu-Fe/NTCF.....	68
Figura 4.20 - Testes catalíticos para os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O ₂ /He, 1% (v/v) CO/He, 60% (v/v) H ₂ e balanço de He. (a) conversão de O ₂ , (b) conversão de CO e (c) seletividade a CO ₂	71
Figura 4.21 - Teste de estabilidade isotérmica a 300°C por 20 h dos catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O ₂ /He, 1% (v/v) CO/He, 60% (v/v) H ₂ e balanço de He. (a) conversão de O ₂ , (b) conversão de CO e (c) seletividade a CO ₂	74
Figura 4.22 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores após os testes catalíticos. Os pontilhados assinalam os planos do grafite (PDF#41-1487), os losangos (♦) os picos referentes CuO (ficha PDF#48-1548), os losangos (◇) ao Cu ₂ O (PDF#05-0667), os (#) ao Cu ₀ (PDF#04-0836), os triângulos (▽) ao Fe ₂ O ₃ (ficha PDF#33-0664), as bolas (●) ao γ-Fe ₂ O ₃ (ficha PDF#39-1346) e os asteriscos (*) ao Fe ₂ O ₃ (ficha PDF#19-0629).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resumo dos trabalhos que abordam a reação PROX-CO empregando como suporte NTC.....	22
Tabela 3.1 - Nomenclatura das amostras com seus teores nominais.....	25
Tabela 4.1 - Resultados da análise termogravimétrica e sua derivada dos NTC e NTCT.....	35
Tabela 4.2 - Resultados da análise textural dos NTC e NTCT obtidos por fisissorção de N ₂	36
Tabela 4.3 - Resultados da relação I ₁₀₀ /I ₀₀₂ , largura a meia altura (FWHM), distância interplanar d ₍₀₀₂₎ , tamanho de cristalito e N _{camadas} dos NTC.....	39
Tabela 4.4 - Resultados para as razões I _D /I _G , I _G /I _D obtidos por Espectroscopia RAMAN.....	42
Tabela 4.5 - Valor real da concentração dos óxidos metálicos nas amostras.....	45
Tabela 4.6 - Resultados da análise de Fisissorção de N ₂ das amostras preparadas.....	46
Tabela 4.7 - Tamanho de cristalitos calculados a partir da Equação de Scherrer.....	49
Tabela 4.8 - Resultados para a razão I _D /I _G dos catalisadores por Espectroscopia RAMAN.....	50
Tabela 4.9 - Comparação do tamanho de cristalito dos catalisadores antes e após reação catalítica.....	77
Tabela 4.10 - Dados experimentais dos testes catalíticos utilizando a separação da carga reacional.....	78
Tabela 4.11 - Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Cu/NTCT.....	79
Tabela 4.12 - Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Fe/NTCT.....	79
Tabela 4.13 - Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Cu-Fe/NTCT.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG - Análise termogravimétrica
ASAP - *Accelerated Surface Area and Porosity*
B.E.T - *Brunauer, Emmet e Teller*
B.J.H - *Barret-Joyner-Halenda*
BSED: *BackScatter Electron Diffraction*
CH₄ - Metano
CO - Monóxido de carbono
CO₂ - Dióxido de carbono
Cu - Cobre
CuO - Óxido de cobre II (tenorita)
Cu(NO₃)₂.3H₂O - Nitrato de cobre II trihidratado
DTG - Análise termogravimétrica derivada
DRX - Difração de raios-X
EDS - *Energy Dispersive Spectroscopic*
ETD - *Everhart-Thornley Detector*
Fe - Ferro
Fe₂O₃ - Óxido de ferro III (hematita)
Fe(NO₃)₃.9H₂O - Nitrato de ferro III nonahidratado
FWHM - *Full width at half maximum*
g - Grama
h - Hora
H₂ - Hidrogênio
H₂O - Água
He - Hélio
HNO₃ - Ácido nítrico
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
m – metro
mm – milímetro
min – minuto
mL – mililitro

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

nm – nanômetro

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

N₂ - Nitrogênio

NTC - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTCF - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado

O₂- Oxigênio

P.A. - Pureza analítica

PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

SEEG - Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa

TPR - Redução com programação de temperatura

TPSR - Reação superficial com programação de temperatura

UP- Ultra puro

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X

Y_{Residual} - Massa residual

µm – micrômetro

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda global de produção de energia e as preocupações ambientais são sem dúvida uns dos problemas mais significantes desse século. O elevado preço do petróleo, a reserva restrita de combustíveis fósseis, o aumento das preocupações ambientais relacionadas com as emissões de gases, aquecimento global e problemas de saúde humana em todo o mundo relacionadas diretamente aos veículos de transporte, tem sido fatores de grande preocupação (SHARMA, GHOSHAL, 2015). Segundo o Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa (SEEG, 2016), as emissões de CO₂ no Brasil, no ano de 2016, gerados pela queima de combustíveis fósseis atingiu o valor de 379.564.550 milhões de toneladas (Figura 1.1). Adicionalmente, abordaram que o Brasil é o sétimo maior país emissor de gases de efeito estufa.

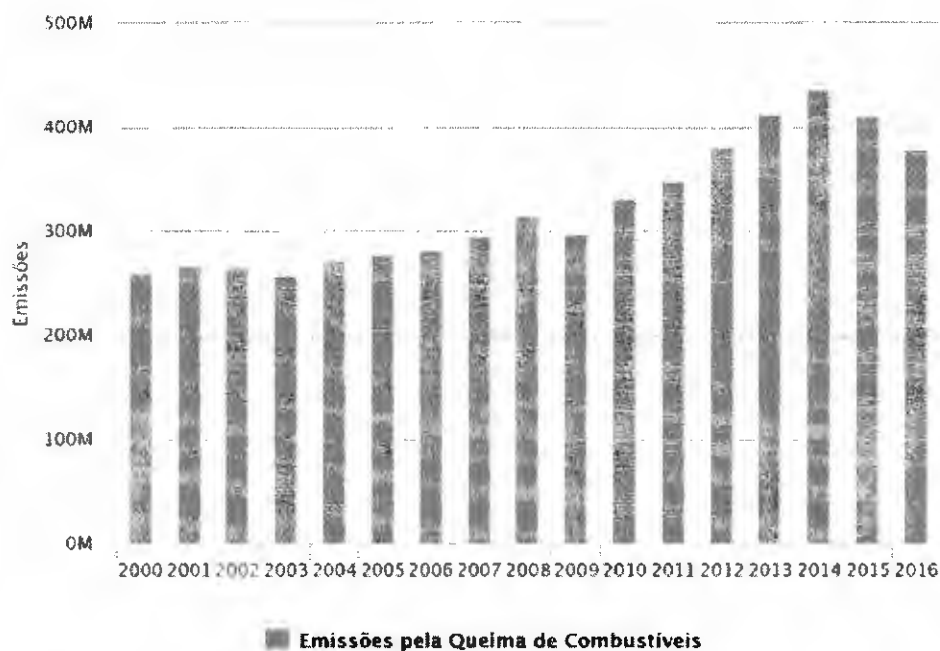


Figura 1.1- Emissões de CO₂ (toneladas) gerados pela queima de combustíveis fósseis no Brasil (Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa, SEEG, 2016).

Disponível em: <<http://plataforma.seeg.eco.br/sectors/energia>>

Tendo em vista essas questões relacionadas às emissões e à dependência dos combustíveis fósseis, estudos apontam para a necessidade de opções sustentáveis de energia alternativa. Nesse contexto, o hidrogênio (H₂) é considerado como uma

importante fonte de energia alternativa para os futuros sistemas de energia sustentável (AHMED *et al.*, 2015; BAYKARA, 2018; SINIGAGLIA *et al.*, 2017; SHARMA, GHOSHAL, 2015; SPADA *et al.*, 2018). Ao ser utilizado como combustível não gera emissões, não é tóxico, pode ser produzido a partir de fontes renováveis e encontra-se disponível de forma abundante. Devido a essas várias características, o H₂ pode ser empregado como combustível alternativo para reduzir significativamente os gases de efeito estufa (BALASUBRAMANIAN, 2016).

O H₂ e tecnologias da célula a combustível têm um papel crucial a desempenhar no desenvolvimento de sistema e rede de energia limpa (ZHANG *et al.*, 2015). Entre as maiores inovações tecnológicas se destaca a célula a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que pode ser aplicada em fontes estacionárias e móveis. Sua aplicação tem destaque como fonte veicular devido as suas características de operação em baixas temperaturas (80-120°C) e por não envolver ácidos corrosivos. Para gerar eletricidade neste tipo de célula a combustível é necessário H₂ (combustível) e oxigênio (comburente) (SONG, 2002). A PEMFC é considerada como uma das tecnologias de célula a combustível mais promissora, devido a sua operação conveniente, alta eficiência energética e características favoráveis ao meio ambiente (HU *et al.*, 2016; YUAN *et al.*, 2011).

Entre os vários métodos de produção de H₂, a reforma de hidrocarbonetos ainda é o método mais comum no uso comercial atual, que produz uma quantidade expressiva de monóxido de carbono (CO) juntamente com a corrente de H₂ (GAO *et al.*, 2013; HOLLADAY *et al.*, 2009). O CO residual em uma corrente rica em H₂ deve ser removido a um nível tolerável (10 ppm), uma vez que este pode envenenar o ânodo baseado em Pt (platina) da PEMFC, levando a sua desativação se teores maiores que 10 ppm estiverem presentes na corrente de H₂ (HU *et al.*, 2016; JARDIM *et al.*, 2012; THOMASON *et al.*, 2004).

Apesar dos vários métodos de separação física existentes para a purificação de H₂ (VOLDSUND *et al.*, 2016), a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) é uma das abordagens mais investigadas atualmente para a remoção catalítica de CO em uma corrente rica em H₂ devido as suas vantagens nas condições de operação (HOLLADAY *et al.*, 2009; PARK *et al.*, 2009). Como o dióxido de carbono

(CO₂) não afeta o desempenho de células a combustível (pois não possui afinidade como eletrodo de platina), neste método é aplicado uma fonte de oxigênio (O₂) para transformar o CO em CO₂. A reação de PROX-CO pode obter a remoção de CO até um nível tolerável desde a temperatura ambiente até cerca de 200 °C, se mostrando compatível com a faixa de temperaturas de operação requerida para a PEMFC, através de uma variedade de catalisadores, entre eles: metais nobres suportados (Pt, Ru, Rh e Au) e óxidos metálicos tais como os catalisadores CuO-CeO₂ (PARK *et al.*, 2009; QUINE *et al.*, 2009). Devido à necessidade de redução de custos durante todas as etapas dos processos, a utilização de metais de transição tem sido estudada em substituição aos metais nobres no que diz respeito à atividade e seletividade (SNYTNIKOV *et al.*, 2008).

Materiais à base de carbono têm sido reconhecidos por desempenhar um papel cada vez mais importante dentro dos processos de catálise heterogênea, funcionando como adsorventes ou suportes para fases ativas (AUER *et al.*, 1998; GAO *et al.*, 2013; RODRIGUEZ-REINOSO, 1998). Dentre eles, os nanotubos de carbono (NTC) se mostraram atrativos e competitivos em processos catalíticos devido à combinação de sua morfologia e propriedades únicas (eletrônicas, adsorventes, mecânicas e térmicas) (SERP *et al.*, 2003). Recentemente, há um elevado interesse na criação de novos compósitos através da deposição seletiva de metais ou nanopartículas de óxidos dentro e fora dos NTC, com intuito de explorar suas vantagens sobre propriedades catalíticas (PAN, BAO, 2011; SERP, CASTILLEJOS, 2010). Os NTC, utilizados como suportes para catalisadores à base de metais nobres (GAO *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2016; JARDIM *et al.*, 2012) e de metais de transição (WANG *et al.*, 2016), vêm sendo avaliados na reação de PROX-CO por alguns pesquisadores onde tem apresentado ótimas respostas em relação à conversão de CO e seletividade a CO₂, quando comparados a outros materiais convencionais utilizados como suporte.

Este trabalho propõe-se a síntese de catalisadores à base de cobre (Cu) e ferro (Fe) suportados em nanotubos de carbono (NTC) e sua aplicação na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta dissertação consiste no desenvolvimento de catalisadores monometálicos, à base de cobre (Cu) e ferro (Fe), e bimetálico (Cu-Fe) suportados em nanotubos de carbono funcionalizados (NTCF) para aplicação na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) em termos de conversão de CO (atividade), formação de CO₂ (seletividade) e resistência à formação e deposição de carbono na superfície dos catalisadores (estabilidade). Propõe-se também submeter os catalisadores a análises de caracterização empregando-se várias técnicas visando uma melhor compreensão da relação estrutura-atividade.

1.1.1 Objetivos específicos

i) Funcionalização dos nanotubos de carbono (NTC) comercial empregando-se processo oxidativo, visando sua utilização como suportes catalíticos.

ii) Preparação dos catalisadores monometálicos (Cu e Fe) e bimetálico (Cu-Fe) altamente dispersos sobre os NTC.

iii) Caracterização química, estrutural e morfológica das espécies metálicas e dos nanotubos de carbono antes e após sua funcionalização.

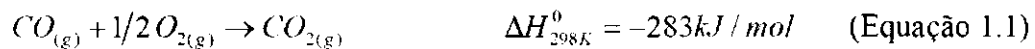
iv) Investigar o desempenho dos catalisadores na reação de PROX-CO, empregando-se diferentes valores de temperaturas para determinação das condições de melhor atividade (conversão de CO) e seletividade (formação de CO₂).

v) Avaliar a estabilidade isotérmica dos catalisadores para longos períodos de reação (20 horas).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

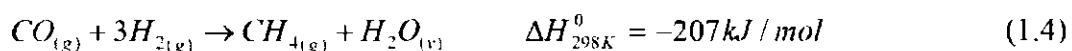
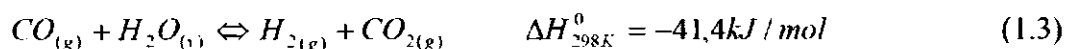
2.1 Reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO)

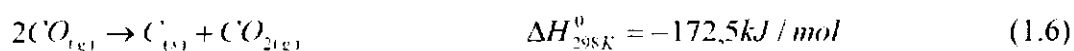
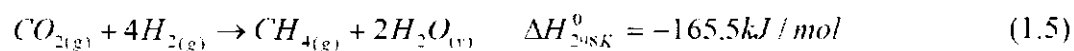
A reação PROX-CO é uma alternativa simples, eficiente e de baixo custo para remover CO até níveis toleráveis (menor que 10 ppm) em correntes ricas em H₂, para aplicação em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC) (AYASTUY *et al.*, 2007; ILIEVA *et al.*, 2018; LENDZION-BIELUN *et al.*, 2010). Ela é caracterizada pela rota de oxidação de CO a CO₂ (Equação 1.1) a partir da adição de O₂ na corrente de alimentação, sem que ocorra a reação de oxidação do H₂ a H₂O de forma simultânea (Equação 1.2) (AYASTUY *et al.*, 2007; BION *et al.*, 2008; LAGUNA *et al.*, 2014; SCIRÈ *et al.*, 2016; YUNG *et al.*, 2008).



Concomitantemente, pode ainda ocorrer outras reações não desejáveis que devem ser evitadas, entre elas (BION *et al.*, 2008; LAGUNA *et al.*, 2014; SCIRÈ *et al.*, 2016; YUNG *et al.*, 2008):

- ❖ Reação de deslocamento gás-água (Equação 1.3) de forma reversa. Promove o deslocamento da formação de produtos requeridos (CO₂ e H₂) para formação de CO, que é o gás alvo a ser retirado da corrente rica em H₂,
- ❖ Reações de metanação de CO e CO₂ (Equações 1.4 e 1.5). As reações que formam CH₄ consomem o H₂ de forma elevada com a subsequente perda de eficiência do combustível,
- ❖ Reação de Boudouard (Equação 1.6). Consome o CO, porém proporciona a formação de coque que é caracterizada por diminuir a atividade catalítica.





É extremamente importante que exista um controle dos parâmetros operacionais (temperatura, composição da carga reacional e velocidade espacial) para que ocorra a minimização dessas reações paralelas indesejáveis e a obtenção de elevadas conversões de CO (YUNG *et al.*, 2008). Alguns trabalhos (BION *et al.*, 2008; LAGUNA *et al.*, 2014; MORENO *et al.*, 2016) mostram que em temperaturas acima de 110°C pode ocorrer o aparecimento dessas reações simultaneamente e que a diminuição da conversão de CO pode ser promovida a partir da reação de oxidação de H₂, a qual concorre com a oxidação de CO.

A investigação de catalisadores com elevado desempenho para a reação PROX-CO ainda se faz necessária devido aos seus requisitos específicos, entre eles (AYASTUY *et al.*, 2007; AYASTUY *et al.*, 2016; ILIEVA *et al.*, 2018; JING *et al.*, 2018; LAGUNA *et al.*, 2014; LENDZION-BIELUN *et al.*, 2010):

- ❖ Elevada atividade na oxidação de CO para baixos teores e sob a faixa de temperatura operacional da PEMFC (80–120 °C);
- ❖ Elevada seletividade para oxidação de CO a CO₂, sem que ocorra a reação indesejada de oxidação H₂ a qual afeta diretamente a eficiência geral do processo;
- ❖ Estabilidade por longos períodos de reação.

2.2 Catalisadores a base de óxidos de Cu e Fe utilizados na reação PROX-CO

A utilização da nanotecnologia na catálise e o desenvolvimento de novos métodos para sintetização de catalisadores a base de metais de transição levaram a melhorias na atividade, seletividade e estabilidade desses catalisadores fazendo com que sejam uma ótima alternativa em relação aos metais nobres. Entre os óxidos de metais de transição, o óxido de Fe tem se mostrado muito atraente devido seu baixo custo e eficiência (AMINI, REZAEI, 2015).

Óxidos mistos compostos por metais de transição têm sido estudados na reação PROX-CO devido ao baixo custo comparados com os que são atualmente empregados, como por exemplo, os catalisadores de Pt suportados os quais são extensivamente propostos como catalisadores de referência para esta reação (YESTE *et al.*, 2018).

YESTE *et al.*, 2018 sintetizaram catalisadores a base de óxidos mistos de Cu e Fe, pelo método de co-precipitação, e aplicaram na reação PROX-CO comparando os resultados de seletividade a CO₂ com o catalisador comercial de referência Pt/Al₂O₃ e também com os óxidos metálicos de CuO e Fe₂O₃ mássicos. Verificaram que todos os catalisadores de óxidos mistos preparados se apresentaram mais ativos e seletivos em temperaturas abaixo de 200 °C em comparação ao catalisador comercial de Pt/Al₂O₃. Dentre os catalisadores avaliados, o CuFe₂O₄ exibiu uma conversão de CO de 76% e uma seletividade a CO₂ de 60% sob a menor temperatura (125 °C) sendo bastante estável em longos períodos de reação (21 h). Em contraste, observaram que o CuO mássico sofreu uma desativação rápida (150°C) devido à sua redução. Concluíram que o óxido de Fe pode atuar com efeito promotor no óxido misto, fazendo com que o óxido que Cu fique mais resistente à redução total.

Catalisadores de óxidos de Cu e Fe preparados pelo método de co-precipitação foram empregados na reação PROX-CO e estudados por QIAO *et al.*, 2012. Foi investigado o efeito das temperaturas de calcinação, cargas de Cu, atividade e a estabilidade dos catalisadores. Adicionalmente, foram comparados com um catalisador muito utilizado na reação PROX-CO, o CuO/CeO₂. Verificaram que com a temperatura de calcinação a 200 °C e a carga de Cu variando de 7,2-17,3 % (em peso) foi alcançado o melhor desempenho dos catalisadores com a conversão total de CO em uma faixa de temperaturas entre 110 -150 °C, e uma estabilidade durante 45h. A elevada atividade dos catalisadores a base dos óxidos mistos de Cu e Fe foi relacionada com a forte interação entre eles. Os resultados dos testes de atividade catalítica mostraram que os catalisadores de óxidos de Cu e Fe são muito promissores para a reação PROX-CO sendo muito ativos e seletivos a CO₂ e que além disso, seu baixo custo e maior disponibilidade fazem com que se tornem mais atraentes e competitivos em relação aos catalisadores de metais nobres e também os de CuO-CeO₂ atualmente muito utilizados.

AMINI, REZAEI, 2015 também estudaram catalisadores a base de óxidos de Fe e Cu com diferentes proporções molares de Cu/Fe. A atividade catalítica do Fe_2O_3 mássico mostrou mínima oxidação de CO em baixas temperaturas porém, com a adição do CuO ao Fe_2O_3 a atividade catalítica foi elevada de forma significativa. O catalisador Fe-Cu contendo 15% de CuO apresentou elevada atividade catalítica, com uma conversão completa de CO a 170 °C e uma estabilidade de 50h durante a reação. Concluíram que CuO e Fe_2O_3 formam óxidos metálicos mistos com elevada área superficial e por meio do efeito sinérgico entre eles, aumentam a atividade catalítica.

Catalisadores a base de CuO/ CeO_2 também tem sido amplamente estudados na reação PROX-CO, mostrando elevadas conversões de CO e seletividade a CO_2 (AYASTUY *et al.*, 2011; MACIEL *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2017; YIN *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2014). O óxido de Cu suportado em CeO_2 é avaliado como um dos catalisadores mais ativos e seletivos para serem utilizados na reação de PROX-CO em baixas temperaturas (BARBATO *et al.*, 2015).

O efeito da adição de Fe a CeO_2 como suporte de catalisadores à base de Cu na reação PROX-CO foi avaliado por BARBATO *et al.*, 2015. Observaram que o catalisador com adição de Fe apresentou um melhor desempenho catalítico, principalmente para seletividade a CO_2 . Este fato foi atribuído à elevada dispersão do Cu (maior concentração e com tamanho de partículas menores na superfície) após a adição do Fe a CeO_2 , levando ao aumento de sítios ativos de Cu que são locais de oxidação de CO causando uma maior seletividade na reação PROX-CO.

2.3 Nanotubos de carbono (NTC)

Os NTC foram observados pela primeira vez por IJIMA (1991), quando tentava produzir fulerenos a partir do processo de descarga por arco. A partir daí, passaram a ser alvo de grande observação e investigação a fim de descobrir suas propriedades fundamentais e potenciais aplicações. Suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas únicas, devido ao tamanho nanométrico, estrutura cilíndrica e alta relação de comprimento e diâmetro têm atraído muita atenção de cientistas de todo o mundo (LIU *et al.*, 2014).

Os NTC são formados através de uma ou mais folhas de grafeno enroladas, formando-se estruturas cilíndricas (1D) com dimensões nanométricas (diâmetro da ordem de poucos nanômetros e comprimento na ordem de microns). A constituição básica do retículo dos NTC são de ligações covalentes C-C, assim como nas camadas de grafeno, ou seja, sua hibridização nominal também é sp^2 .

São divididos em duas categorias (Figura 2.1): nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs – do inglês, *Single-Walled Carbon Nanotubes*), os quais são constituídos de uma única camada cilíndrica de grafeno e os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs – do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), constituídos por um conjunto de nanotubos de carbono de paredes simples concêntricos. Esses nanotubos concêntricos são mantidos juntos através de interações fracas do tipo Van Der Waals e com um espaçamento entre as camadas de 3,4 Å (referente a distância das folhas de grafeno) (SEHRAWA *et al.*, 2016).

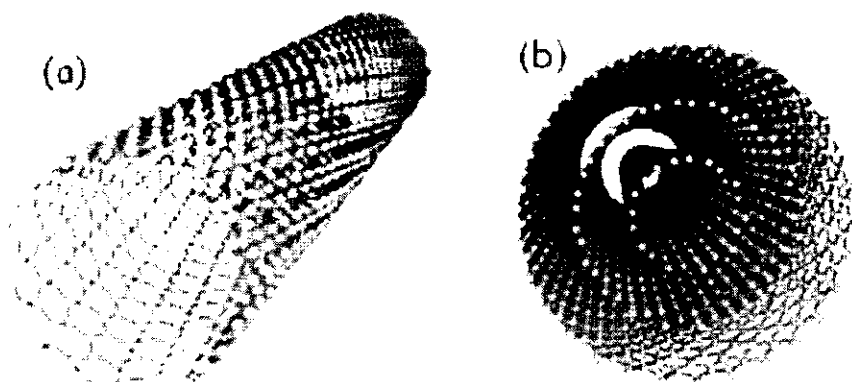


Figura 2.1- Representação esquemática de um (a) nanotubo de paredes simples e (b) de um nanotubos de parede múltiplas. Fonte: ZARBIN *et al.*, 2007.

2.3.1 Propriedades dos NTC

As propriedades mecânicas, térmicas, eletrônicas e de adsorção dos NTC são muito importantes em relação ao seu uso como suporte catalítico. Suas propriedades eletrônicas levam a diferentes tipos de interação com átomos de metais de transição, onde

a direção da transferência de carga entre metal e carbono são dependentes da curvatura dos NTC (ESTEVEES *et al.*, 2018; SERP *et al.*, 2003).

As propriedades de adsorção dos NTC também são muito interessantes. Eles possuem uma elevada capacidade de interação com moléculas gasosas por meio de sua superfície interna e externa fazendo com que possam ser utilizados para o armazenamento de gases (DARKRIM *et al.*, 2002; ESTEVES *et al.*, 2018; SERP *et al.*, 2003).

Os NTC possuem uma estrutura que não é facilmente alterada e por isso suas propriedades mecânicas são apreciáveis. São resistentes a elevada tração (250 GPa) e pressão (acima de 1,5 GPa) e além disso, são muito flexíveis podendo ser dobrados a 90° diversas vezes sem sofrer modificações estruturais. Essa propriedade pode ser levemente alterada pela presença de defeitos (ESTEVEES *et al.*, 2018; SERP *et al.*, 2003).

Outra propriedade importante é a sua elevada estabilidade térmica, podendo ser utilizado em diversas condições reacionais. Os NTC são mais resistentes à oxidação que o carvão ativado e também possuem uma reatividade mais elevada que o grafite. A estabilidade dos NTC pode sofrer alterações por meio da presença de defeitos superficiais ou pela presença de partículas metálicas provenientes de sua síntese, os quais podem catalisar a gaseificação dos NTC levando sua perda como CO ou CO₂ durante as reações (ESTEVEES *et al.*, 2018; GIORDANO *et al.*, 2003; MANSFIELD *et al.*, 2014; SERP *et al.*, 2003).

A estrutura dos NTC é proposta em função da quiralidade do tubo, que é definida por meio do vetor quiral C (Equação 1.7).

$$C = na_1 + ma_2 \quad (\text{Equação 1.7})$$

Onde: n e m são números inteiros positivos e a_1 e a_2 , vetores unitários. Logo, n e m são responsáveis por descrever os tipos de NTC. O NTC é do tipo “armchair” ($\theta = 0^\circ$) quando $n = m$, “zigzag” ($\theta = 30^\circ$) quando $m = 0$ e quiral ($0 < \theta < 30^\circ$) quando $n \neq m$. A direção de enrolamento da folha de grafeno e o ângulo quiral θ , são determinados a partir do vetor quiral C (Figura 2.2) (BELIN e EPRON, 2005).

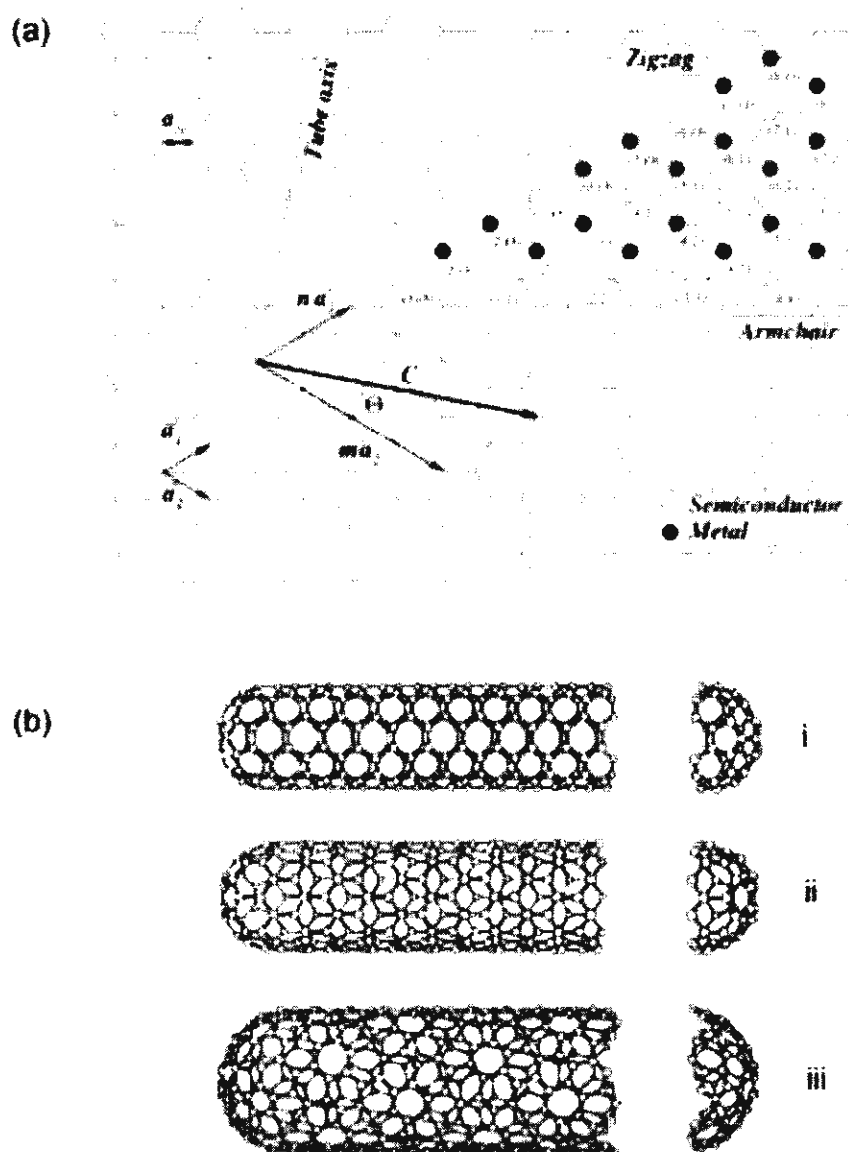


Figura 2.2- (a) Representação da folha de grafeno para definir o vetor quiral e (b) os três tipos de NTC possíveis: (i) *armchair* ($\theta = 0^\circ$); (ii) *zigzag* ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (BELIN, EPRON, 2005; DRESSELHAUS *et al.*, 1995).

As propriedades dos NTC estão ligadas de forma direta ao seu diâmetro e à sua quiralidade. As propriedades eletrônicas são afetadas pela quiralidade do tubo e a forma como a folha de grafeno é enrolada (“armchair”, “zigzag” ou quiral) faz com que os NTC de paredes simples venham a desenvolver propriedades semicondutoras ou metálicas. Os NTC do tipo “armchair” são sempre metálicos e os do tipo “zigzag” e quiral podem exibir propriedades metálicas ou semicondutoras. A elevada razão comprimento/diâmetro (1D)

dos NTC fazem com que os elétrons fiquem confinados no eixo do tubo, o que leva as suas propriedades únicas (BELIN, EPRON, 2005; DRESSELHAUS *et al.*, 1995).

Os defeitos estruturais (substituição de hexágonos por heptágonos ou pentágonos) e a presença de impurezas provenientes da síntese dos NTC podem afetar as propriedades dos NTC. Prever as propriedades eletrônicas dos NTC de múltiplas paredes é uma tarefa mais complicada devido ao enrolamento de várias folhas de grafeno as quais podem sofrer variações com as diferentes camadas e também, a sua estrutura complexa pode levar ao aumento do número de defeitos (BELIN, EPRON, 2005; DRESSELHAUS *et al.*, 1995).

2.3.2 Defeitos estruturais dos NTC

Os defeitos estruturais presentes nos NTC caracterizam-se por imperfeições que podem chegar até a distorcer de forma significativa suas curvaturas. Esses defeitos podem alterar a morfologia e também a funcionalidade dos NTC. Os defeitos mais comuns presentes são as vacâncias e os pares heptágono-pentágono. Os pares heptágono-pentágono preservam as ligações do tipo sp^2 presentes nos NTC, enquanto que as vacâncias não. Um ângulo de 30° presente na estrutura de um NTC pode indicar a presença de pentágono em um lado do tubo e um heptágono em seu lado oposto. Estruturas semelhantes foram observadas em NTC curvados (Figura 2.3) (LEHMAN *et al.*, 2011).

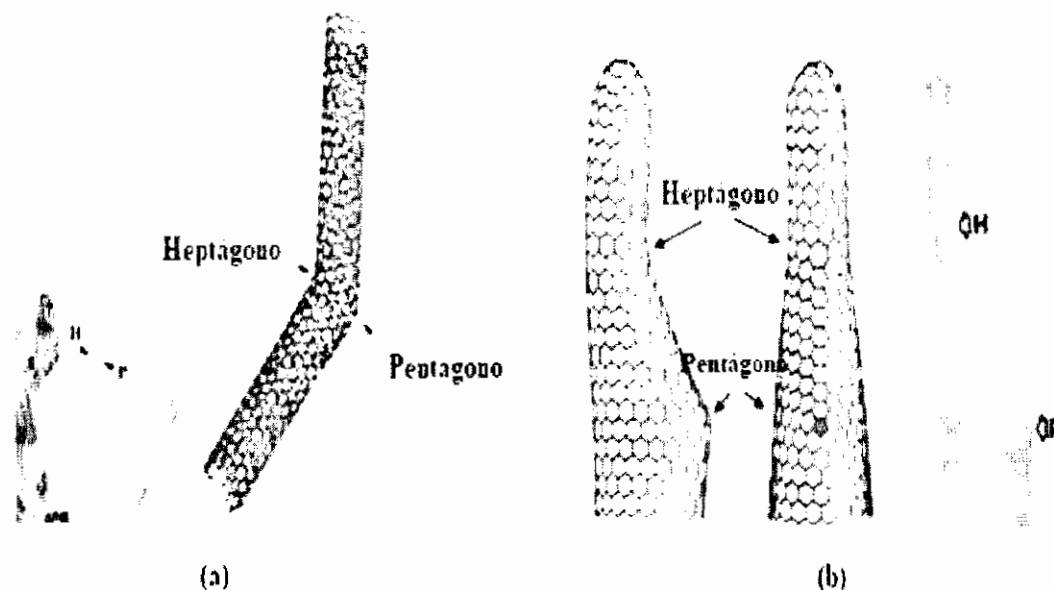


Figura 2.3 (a) e (b) - Defeitos estruturais nos NTC. Fonte: Adaptado de LEHMAN *et al.*, 2011.

2.3.3 Síntese dos NTC

Os métodos mais utilizados para a produção NTC são a descarga por arco, ablação a laser e deposição química de vapor (CVD) (LIU *et al.*, 2013).

Os métodos de descarga por arco e ablação a laser baseiam-se na condensação dos átomos de carbono os quais são gerados através da evaporação (sublimação) do carbono provenientes do precursor sólido (usualmente o grafite de elevada pureza), onde a temperatura de evaporação requerida é elevada. Segundo LIU *et al.* (2013) no método de descarga por arco a temperatura é muito alta na câmara e evapora o carbono dos eletrodos e no método de ablação a laser, a temperatura de operação é de 800-1500 °C. De acordo com ZHENG *et al.* (2002) o processo de descarga por arco gera temperaturas em torno de 3000 °C.

O método de deposição química de vapor (CVD) baseia-se na decomposição de gases (vapores) precursores os quais contêm átomos de carbono (em geral, utiliza-se hidrocarbonetos) sobre um metal catalisador. Necessitam de temperaturas mais baixas para a decomposição, onde os NTC com paredes múltiplas são formados principalmente

em temperaturas de 300 a 800 °C, enquanto que NTC com paredes simples requerem temperaturas mais elevadas (600 a 1000 °C) (LIU *et al.*, 2013). O método CVD possui vantagens sobre as outras técnicas, pois possui um custo benefício superior, além de ser conduzido em temperaturas mais baixas (AQE *et al.*, 2010).

2.3.4 Funcionalização e purificação dos NTC

Após o processo de síntese, os NTC apresentam impurezas, entre elas: o carbono amorfo e os resíduos metálicos originados dos catalisadores utilizados na síntese. Essas impurezas podem afetar as propriedades dos NTC e interferir no processo os quais serão aplicados. Assim, torna-se necessário a remoção dessas impurezas através de etapas de purificação onde se utilizam geralmente tratamentos ácidos e/ou básicos. Tratamentos ácidos geralmente são utilizados para a remoção do catalisador metálico, sendo o ácido mais utilizado o HNO₃. Utilizam-se tratamentos básicos para remover o suporte do catalisador (como sílicas e aluminas, por exemplo) (GOMES, 2013). A purificação dos NTC pode ser física e química. Segundo AQE *et al.*, 2010, alguns exemplos dessas técnicas são: tratamento com ultrassom, tratamento térmico, purificação magnética, micro-filtração, oxidação e tratamento químico.

Os NTC são considerados como materiais relativamente inertes e são geralmente hidrofóbicos. Para obter uma alta concentração metálica e atingir uma alta dispersão, a superfície dos NTC deve ser ativada (SERP *et al.*, 2003; KANG *et al.*, 2009). A ativação dos NTC pode ser realizada pela introdução de grupos funcionais em sua superfície utilizando na maioria dos casos métodos químicos como a oxidação, que pode ser realizada por ácidos, ar, CO₂ ou por outros agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, permanganato, ozônio). Através do tratamento oxidativo ocorre a introdução de grupos funcionais os quais funcionam como sítios de nucleação dos precursores catalíticos (âncoras para a fase ativa) proporcionando melhor dispersão das partículas metálicas (WANG *et al.* 2008; BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2005).

Para a funcionalização dos NTC emprega-se geralmente tratamentos com ácidos inorgânicos tais como o nítrico, sulfúrico ou uma mistura de ambos. O uso do ácido

nítrico é a opção menos agressiva e promove a abertura das extremidades das NTC e a inserção de grupos funcionais superficiais (incorporam normalmente grupos oxigenados à superfície do material) (HULL *et al.*, 2006; KUNDU *et al.*, 2008).

Há a necessidade da funcionalização da superfície dos NTC para gerar pontos de ancoragem para as partículas metálicas, podendo assim atuar como suporte (KANG *et al.*, 2009).

A funcionalização dos NTC através de tratamento oxidativo pode levar a abertura de suas extremidades, expondo sua superfície interior levando ao aumento da área de superfície. Muitos pesquisadores (JARDIM *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016) têm utilizado HNO_3 para purificar e funcionalizar os NTC.

2.3.5 Caracterização dos NTC

Muitas técnicas podem ser usadas para a caracterização morfológica e estrutural dos NTC e para a identificação das suas propriedades. As técnicas mais utilizadas geralmente são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia RAMAN, análise termogravimétrica (ATG) e Fisissorção de N_2 (LIU *et al.*, 2013).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementam-se no que diz respeito à determinação das informações morfológicas e estruturais dos NTC. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta de caracterização para examinar a topografia, morfologia e composição dos materiais mas não permite distinguir as diferentes formas dos NTC (simples ou múltiplas paredes). A microscopia eletrônica de transmissão (MET) possibilita a identificação da forma filamentar de carbono presente na amostra, e além disso, possibilita também a obtenção das medidas dos diâmetros interno e externo dos NTC, número de camadas e espaçamento entre camadas (Figura 2.4). Este fato faz com que a microscopia eletrônica

de transmissão torne-se uma das técnicas mais importantes na caracterização dos NTC (CHESCOE, PETERHEW, 1990; GOLDSTEIN *et al.* 1992; LIU *et al.*, 2013).

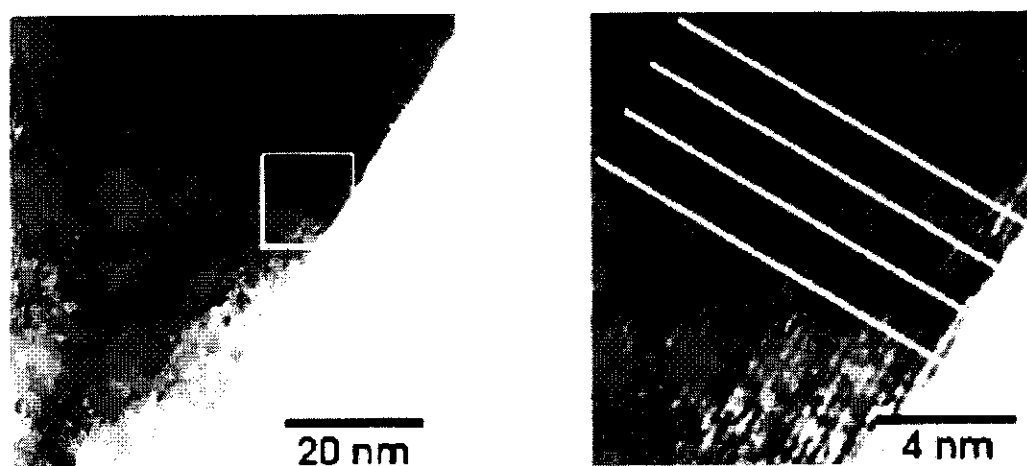


Figura 2.4- Micrografias de MET de um NTC. As linhas brancas são utilizadas na determinação do espaçamento entre as camadas dos NTC (BELIN e EPRON, 2005).

A DRX trata-se de um método não destrutivo e é utilizado para a obtenção das informações que dizem respeito ao espaçamento entre camadas, número de camadas, tensão estrutural e pureza dos NTC. O padrão de DRX dos NTC é muito próximo ao do grafite devido a sua natureza própria. A Figura 2.5 mostra o padrão de DRX dos NTC, com um pico principal em (0 0 2) referente ao grafite e um conjunto de picos (h k 0), que aparecem devido à rede de favo de mel da folha de grafeno (BELIN, EPRON, 2005).

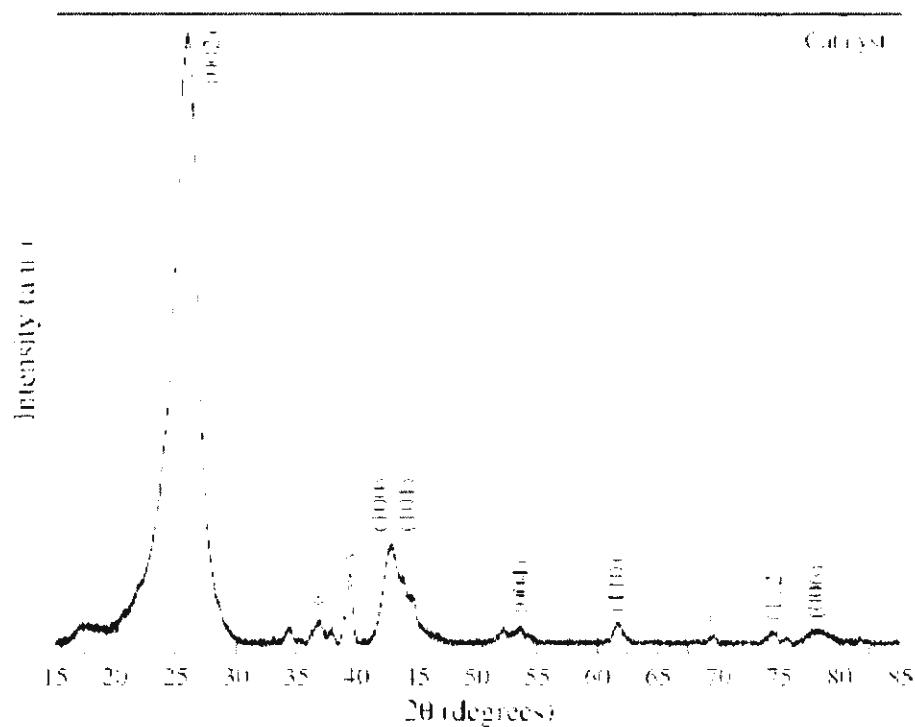


Figura 2.5- Padrão de DRX dos NTC. Os picos mais significativos estão notados com índices de Miller. A presença de catalisadores residuais (Co e Mo) na amostra está indicado por asteriscos. Fonte: BELIN, EPRON, 2005.

A espectroscopia RAMAN é uma técnica rápida e não destrutiva para analisar os NTC. Segundo LIU *et al.*, 2013 e LEHMAN *et al.*, 2011 a espectroscopia RAMAN fornece informações sobre a pureza, presença de NTC de parede simples e o grau de grafitação. Trata-se de uma técnica importante para a caracterização, pois auxilia também na distinção entre os NTC e as outras formas alotrópicas de carbono (fulereno, carbono amorfo e diamante), sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas conforme com a forma de carbono (LEHMAN *et al.*, 2011; LOBO *et al.*, 2005).

A Figura 2.6 apresenta os espectros RAMAN típicos dos NTC. A banda de baixa frequência ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) (RBM- do inglês, *radial breathing mode*), é uma característica de NTC de paredes simples. A banda D, em torno de 1340 cm^{-1} , é atribuída a desordem de materiais grafiticos, a banda G (1582 cm^{-1}) corresponde ao carbono com estruturas do tipo sp^2 (DATSYUK *et al.*, 2008; RAJAURA *et al.*, 2018) e a banda G' alótropos de carbono com estruturas do tipo sp^2 (CHONG *et al.*, 2017).

agrupamento e a funcionalização, levam a grandes alterações na área de superfície das amostras de NTC (LEHMAN *et al.*; 2011).

2.4 NTC como suporte na reação PROX-CO

Os NTC geralmente são materiais com alta área específica e quimicamente inertes em meio ácido ou básico e devido a estas características podem ser utilizados na catálise como suporte para partículas metálicas em diversas reações como hidrogenações, polimerizações, decomposição e síntese de amônia, oxidações, Fischer-Tropsch, dentre outras (SERP, 2009).

Os NTC provaram ser atrativos e competitivos em processos catalíticos devido à combinação de sua morfologia única e propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas e de adsorção, especialmente para a melhora do desempenho catalítico na reação PROX-CO (GAO *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2016).

A morfologia dos NTC permite que partículas metálicas depositem-se em sua superfície interna, conduzindo a um aumento na atividade e/ou modificação na seletividade do catalisador. Catalisadores de Ru suportados em NTC foram testados por GAO *et al.* (2013) na reação PROX-CO. As partículas de Ru confinadas nos canais dos NTC melhoraram o desempenho catalítico na reação PROX-CO quando comparado com aqueles suportados em superfície externa dos NTC e outros materiais de carbono (nanofitas de carbono e grafeno). A atividade ótima foi obtida para o catalisador com 5% em peso de carga de Ru confinado nos NTC, atingindo a completa conversão de CO na faixa de temperaturas de 80-150 °C. Os efeitos de confinamento foram considerados benéficos para a atividade envolvendo as interações entre NTC com as nanopartículas e também com os reagentes da reação CO-PROX, o que poderia promover a ativação e o enriquecimento de CO e O₂ nos canais de NTC. O catalisador de Ru confinado em NTC também exibiu a resistência efetiva ao CO₂ e ao vapor de água, o que proporcionou a estabilidade favorável e capacidade de regeneração na simulação da mistura de gás reformatada em uma temperatura típica de funcionamento PEMFC, provando ser um catalisador promissor para a reação PROX-CO.

HU *et al.*, (2016) estudaram a reação PROX-CO utilizando catalisadores de Pt-Fe suportados em NTC e compararam com outros materiais como suporte, entre eles: carbono ativado (CA), γ -Al₂O₃, grafite (G) e SiO₂. Um desempenho catalítico notável na reação PROX-CO foi identificado sobre os catalisadores Pt-Fe/NTC em comparação com aqueles suportados em outros materiais. A atividade ótima foi alcançada para o catalisador com uma razão Pt/Fe de 4/0,8, mantendo a remoção completa de CO e a seletividade a CO₂ na faixa de temperaturas entre 40-200 °C. O catalisador Pt-Fe (4/0,8)/NTC exibiu uma estabilidade favorável a uma típica temperatura de operação PEMFC, provando que é um catalisador promissor para a PROX-CO. Os autores atribuíram esses resultados a interação única que ocorre entre o suporte de NTC e as nanopartículas Pt-Fe.

JARDIM *et al.* (2012) prepararam catalisadores à base de Pt e Pt-CeO₂ por impregnação ao ponto úmido suportados em dois materiais diferentes de carbono, carvão ativado (CA) e NTC. Após, compararam o desempenho dos catalisadores na reação PROX-CO. O catalisador 1%Pt-20%CeO₂/NTC, apresentou um aumento elevado no desempenho catalítico em temperaturas baixas, com uma taxa de conversão de CO de 82% a 80 °C e seletividade a CO₂, entre 50 e 70% a baixas temperaturas. Comparando com o catalisador 1%-Pt-20%CeO₂/CA, este apresentou baixa seletividade e atividade catalítica nula até 100°C. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que NTC utilizados como suporte levam ao melhor desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade o CO₂, quando comparados com a utilização de CA como suporte. Esse desempenho catalítico mostrou-se ainda superior em comparação ao catalisador tradicional Pt /CeO₂ utilizado na reação PROX-CO.

WANG *et al.*, 2012 estudaram catalisadores bimetálicos Pt-Co suportados em NTC na reação PROX-CO e compararam com outros suportes, entre eles: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, grafite (GA) e carbono ativo (CA). Os resultados do comportamento catalítico para a reação PROX-CO, mostrou que o catalisador 4%Pt-0,7%Co/NTC apresentou o melhor desempenho catalítico proporcionando a remoção completa de CO em uma faixa de temperaturas de 40 -160 °C, onde a seletividade de O₂ para a formação de CO₂ se manteve em aproximadamente 50%. Estes resultados não foram obtidos utilizando as mesmas quantidades de fase ativa nos outros suportes testados (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, GA e CA). A utilização de uma razão atômica apropriada de Pt/Co e a escolha dos NTC como suporte,

foi a resposta para um catalisador bimetálico 4%Pt-0,7%Co/NTC com alto desempenho na reação PROX-CO em temperaturas mais baixas.

NTC como suporte para partículas de Ru carregadas em sua superfície interna e externa foram avaliados quanto ao seu desempenho catalítico por WANG *et al.* 2013. Os autores verificaram um desempenho catalítico superior quando as partículas de Ru foram confinadas na superfície interna dos NTC em comparação com as partículas de Ru depositadas na superfície externa dos NTC. Atribuíram a elevada atividade dos catalisadores, devido ao fato de que a superfície interna dos NTC pode causar o enriquecimento das moléculas dos gases CO e H₂, levando a uma concentração mais elevada dentro dos nanocanais, o que não ocorre na superfície externa dos NTC. Este fato pode aumentar a possibilidade das moléculas de CO reagirem com o O₂, levando a uma melhoria na seletividade de CO₂.

Catalisadores a base de CuO-CeO₂ suportados em NTC e nanoesferas de carbono foram testados na reação PROX-CO e seus resultados comparados com o catalisador de referência CuO-CeO₂ (GAO *et al.*, 2016). Os catalisadores suportados em NTC e nanoesferas de carbono atingiram uma conversão de CO de 100% na faixa de 115 °C-135 °C e 100% de seletividade a CO₂ nas temperaturas entre 40-80 °C. Além disso, os catalisadores suportados em nanomateriais de carbono apresentaram melhores resultados que o catalisador de referência. Os autores concluíram que a utilização de nanomateriais de carbono como suporte leva a melhora da atividade da reação PROX-CO em temperaturas mais baixas. E adicionalmente, podem diminuir o volume de catalisadores utilizados na gama de temperatura com elevada seletividade para a oxidação de CO.

WANG *et al.* (2016) estudaram o efeito de materiais de carbono (NTC, negro de fumo e carvão ativado) utilizados como suporte em catalisadores de Ag na reação PROX-CO. O catalisador Ag/NTC apresentou os melhores resultados comparados com outros suportes de carbono, com uma conversão de CO de 80%, conversão de O₂ de 90% e a seletividade a CO₂ de 45% na temperatura de 110°C.

A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos da utilização de NTC como suporte na reação PROX-CO.

Tabela 2.1- Resumo dos trabalhos que abordam a reação PROX-CO empregando NTC como suporte.

Catalisador	Composição molar de alimentação (Vol. %)				m/v (mg.min. cm ⁻³)	T _{50%CO} (°C)	Selet. CO ₂ (%)
	CO	O ₂	He ou N ₂	H ₂			
1%Pt- 20%CeO ₂ /NTC ¹	2	2	26	20	2	47	68 (40°C)
4%Pt- 0,7%Co/NTC ²	1	1	48	50	1	-	50 (40 – 160 °C)
1,8%Ru/NTC ³	1	1	20	26	3,17	118	48 (125°C)
Ag/NTC ⁴	2	1	47	50	2	-	85 (110°C)
Pt-Fe (4/0,8)/NTC ⁵	1	1	49	49	2	-	100 (30°C)
CuOCeO ₂ / MWCNTs-Co ⁶	1	1	48	50	-	180	100 (40 - 80 °C)

¹JARDIM *et al.*, 2012; ² WANG *et al.*, 2012; ³ WANG *et al.*, 2013; ⁴ WANG *et al.*, 2016;

⁵ HU *et al.*, 2016; ⁶ GAO *et al.*, 2016.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Reagentes e materiais

- ❖ Nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial (SIGMA-ALDRICH):
 - Teor de carbono superior a 90%;
 - Teor de óxido metálico inferior a 10%;
 - Diâmetro x Largura: 110-170 nm x 5-9 µm;
- ❖ Ácido Nítrico (HNO₃) P.A. 65% m/m (MERCK);
- ❖ Nitrato de cobre II trihidratado P.A. (Cu(NO₃)₂.3H₂O), 99% de pureza (VETEC);
- ❖ Nitrato de ferro III nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O), 98% de pureza (SIGMA-ALDRICH);
- ❖ Papel filtro qualitativo, código 504212, faixa azul (UNIFIL).

3.1.2 Gases

- ❖ Ar Comprimido (Linde gás);
- ❖ Hélio UP (Linde gás);
- ❖ Hidrogênio UP (Linde gás);
- ❖ Mistura 5% (v/v) O₂/He (Linde gás);
- ❖ Mistura 5% (v/v) CO/He (Linde gás).

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Nomenclatura das amostras

A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras preparadas nessa dissertação.

Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras com seus teores nominais.

Nome	Descrição
NTC	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial (SIGMA-ALDRICH).
NTCF	NTC funcionalizados com HNO_3 (suporte).
Cu/NTCF	Catalisador com 10% (m/m) de óxido de cobre II (CuO) suportado em NTCF
Fe/NTCF	Catalisador com 10% (m/m) de óxido de ferro III (Fe_2O_3) suportado em NTCF
Cu-Fe/NTCF	Catalisador com 5% (m/m) de óxido de cobre II e 5% (m/m) de óxido de ferro III suportados em NTCF

3.2.2 Funcionalização dos NTC

Os NTC foram funcionalizados empregando-se a metodologia utilizada por GAO *et al.* (2013), que consistiu em um tratamento oxidativo utilizando-se HNO_3 a uma temperatura de 140°C por 7 horas, aplicando-se uma razão volume de HNO_3 por massa de NTC igual a 50 mL HNO_3 /1g NTC.

Primeiramente, adicionou-se 325 mL de HNO_3 em um balão volumétrico de 500 mL e em seguida acrescentou-se 6,5 g de NTC com auxílio de um funil. O sistema foi colocado em refluxo à temperatura de 140°C em um banho de silicone, sob agitação magnética constante por 7 horas. Após esta etapa, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e água deionizada (300 mL) foi adicionada lentamente, sendo a temperatura do sistema controlada com auxílio de um banho de gelo. A suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi lavado repetidas vezes com água deionizada até que o resíduo de lavagem alcançasse um valor de pH neutro. O sólido retido no filtro de papel foi transferido para um cadinho de porcelana e seco em estufa a 110°C por um período de 10 horas. O material seco, denominado NTCF, foi utilizado como suporte para a

preparação dos catalisadores mono e bimetálicos. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente o processo de funcionalização dos NTC, através do tratamento oxidativo com HNO_3 .

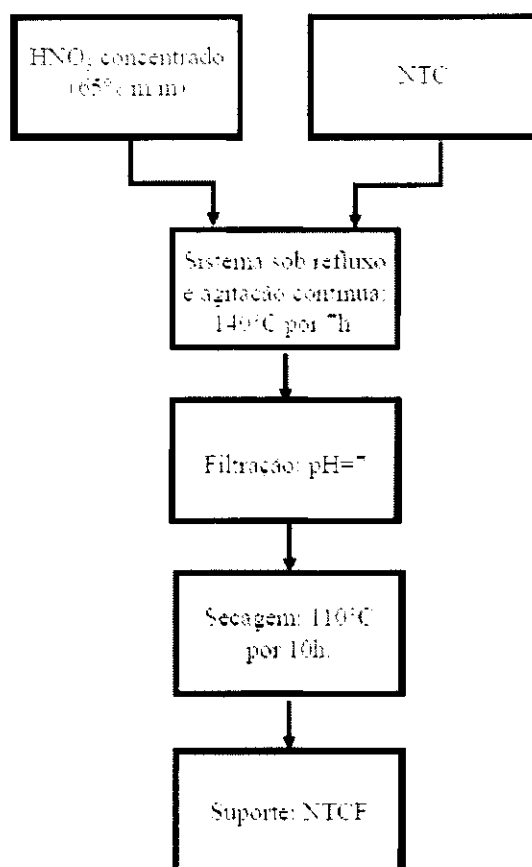


Figura 3.1- Esquema de funcionalização dos NTC pelo método oxidativo com HNO_3
(Fonte: Elaborado pela autora).

3.2.3 Síntese dos catalisadores

Todos os catalisadores utilizados nessa dissertação foram preparados empregando-se o método de impregnação ao ponto úmido, utilizando-se como suporte os NTC previamente funcionalizados (NTCF). Os teores nominais, desejados dos metais nos catalisadores ao final do processo de síntese, variaram entre 5 e 10 % em massa, conforme descrito anteriormente na Tabela 3.1.

Os catalisadores monometálicos Cu/NTCF e Fe/NTCF foram obtidos utilizando-se nitratos de cobre e ferro, respectivamente, como sais precursores. Inicialmente, as

soluções aquosas contendo quantidades apropriadas dos sais precursores foram gotejadas sobre o suporte (NTCF). Após a impregnação, as amostras foram secas em mufla a 110 °C por 12 horas, sendo posteriormente calcinadas a 400 °C em atmosfera estática de ar por 1 hora, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para a obtenção do catalisador bimetálico (Cu-Fe/NTCF), a impregnação foi realizada em duas etapas sucessivas com a impregnação sequencial do catalisador monometálico à base de cobre (Cu/NTCF) com uma solução contendo nitrato de ferro, visto que não é possível a solubilização completa dos dois sais precursores no volume de água utilizado para impregnação. Após a impregnação sequencial foi feita uma secagem e calcinação nas mesmas condições anteriores utilizadas para os catalisadores monometálicos.

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A ATG foi realizada visando avaliar a pureza dos NTC, sua estabilidade em atmosfera oxidante, bem como a influência da funcionalização sobre esta propriedade. Essas análises também permitiram a determinação dos teores de cobre (Cu) e ferro (Fe) dos catalisadores. Os termogramas foram obtidos utilizando-se um equipamento da marca HITACHI, modelo STA 7300. As amostras analisadas foram aquecidas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob corrente de ar, desde a temperatura ambiente até a temperatura final desejada.

3.3.2 Fisissorção de Nitrogênio

A determinação das propriedades texturais das amostras foram realizadas por meio de fisissorção de nitrogênio (N₂) a -196° C, utilizando-se um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2010 da Micromeritics®. As amostras passaram por um pré-tratamento sob vácuo (5x10⁻³ torr) a 200 °C por um período de 24 horas, para eliminação de água e gases fisissorvidos na superfície. As áreas específicas foram calculadas utilizando-se o método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) e a

distribuição do tamanho médio e volume de poros foram obtidas pelo método B.J.H (Barret-Joyner-Halenda).

3.3.3 Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas formadas foi feita por DRX utilizando-se difratômetros da Rigaku, modelos DMAX-2200 e Miniflex, com radiação de tubo de Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas num intervalo angular de 2θ entre 2° e 90° em modo contínuo, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo. As fases foram identificadas com auxílio do *software* JADE e por comparação com as fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O valor do tamanho médio dos cristalitos foi obtido utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 3.1) (CULLITY, 1978):

$$D = \frac{\lambda k}{B \cos \theta} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde λ é o comprimento de onda utilizado ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$); k é a constante que depende da forma dos cristalitos (0,9 para partículas esféricas); θ é o ângulo de difração selecionado (dado em radianos) e B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade ("FWHM": *full width at half maximum*).

3.3.4 Espectroscopia RAMAN

As análises de RAMAN foram utilizadas para avaliar o grau de grafitação e defeitos das amostras antes e após o tratamento oxidativo com HNO_3 e também após a calcinação. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia RAMAN, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ), sob temperatura ambiente em um Espectrômetro RAMAN HORIBA Jobin-Yvon, de modelo LabRam HR-UV800, equipado com um microscópio OLIMPUS modelo BX40. Este equipamento utiliza como fonte de iluminação um laser de He-Ne ($\lambda=632 \text{ nm}$) e possui um detector de condutividade térmica resfriado a $T = -70^\circ \text{C}$. As análises foram

realizadas na região entre 1000 e 2900 cm^{-1} para identificar a possível formação das bandas D, G, D' e G'.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A morfologia e análise microestrutural das amostras utilizadas neste estudo foram avaliadas por meio de análises de MEV. A preparação das amostras consistiu em depositá-las na forma de pó sob uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em um porta amostra de alumínio, sendo analisadas sem recobrimento.

As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio por emissão de campo (MEV-FEG) da marca FEI Company, modelo Quanta 400, que opera com uma tensão máxima de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo. Este microscópio é equipado (ou acoplado) com um sistema de microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), que permite a realização de uma análise semiquantitativa e qualitativa da composição dos elementos da amostra. Os raios X também podem ser utilizados para a formação de mapas ou perfis, apresentando como se encontra a distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra.

3.3.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando-se um espectrômetro da marca SPECS equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150, com um canhão de raios X (XR50) e radiação AlK_{α} monocromatizada. Os espectros foram tratados utilizando a função gaussiana-lorenziana obtido pelo pacote computacional CasaXPS. Para a correção das amostras em relação à energia de ligação (BE - *Binding Energy*), utilizou-se como referência o pico de C 1s em 284,6 eV (HEIDE 2012; WAGNER et al., 1979).

3.3.7 Redução com programação de temperatura (TPR)

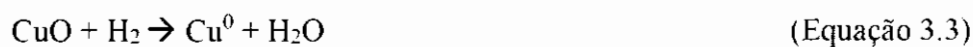
Esta análise foi realizada para avaliar a redutibilidade dos precursores óxidos e auxiliar no entendimento da interação entre as fases ativas e o suporte (NTCF). A unidade multipropósito utilizada para a análise de TPR é equipada com um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para ajuste da vazão dos gases e linhas de alimentação para argônio (Ar) puro e para a mistura de 1,53% (v/v) H₂/Ar, e um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200) acoplado a um computador, para identificar todos os compostos formados durante o aquecimento com programação de temperatura.

O pré-tratamento das amostras consistiu em uma secagem a 300°C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob corrente de 30 mL.min⁻¹ de Ar. Esta etapa teve o propósito de eliminar umidade e gases adsorvidos na amostra. Em seguida as amostras foram resfriadas, sob a mesma corrente de Ar, até temperatura ambiente e posteriormente foram submetidas à mistura redutora de 1,53 % (v/v) H₂/Ar na vazão de 30 mL.min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A calibração foi realizada através do sinal referente a um pulso de Argônio puro, permitindo assim quantificar o consumo de H₂O. Vários sinais foram acompanhados (m/z= 2, 4, 14, 15, 16, ..., 44, 75, 78) durante a reação, para a verificação da formação de outros compostos não esperados, porém apenas os sinais m/z = 2 (H₂), 15 e 16 (CH₄), 17 e 18 (H₂O), 28 (CO), 32 (O₂) e 44 (CO₂) eram os de interesse para a análise.

O grau de redução das amostras foi calculado através da Equação 3.2:

$$\text{Grau de Redução(\%)} = \frac{n_{\text{H}_2(\text{experimental})}}{n_{\text{H}_2(\text{teórico})}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde, n_{H₂} (teórico) que corresponde à quantidade de H₂ consumido teoricamente, foi calculado levando em consideração a ocorrência das possíveis reações de redução das fases ativas e do suporte, que são elas:



Onde, n_{H_2} experimental (número de mols de H_2) que corresponde à quantidade de H_2 consumido para a massa total de amostra utilizada, foi adquirido através da Equação 3.7 (Gases ideais):

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P \times V_{\text{H}_2}}{R \times T} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde:

P = Pressão atmosférica (1 atm);

R = Constante universal dos gases (82,05 atm.mL.mol⁻¹.K⁻¹);

T = Temperatura ambiente, em kelvin (298 K);

V_{H_2} = volume de H_2 consumido, obtido através da Equação 3.8:

$$\text{Volume de H}_2(\text{mL}) = \frac{Q(\frac{\text{mL}}{\text{min}})}{60} \times t_{\text{consumo}}(\text{s}) \times \text{Conc.}_{\text{H}_2} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde:

Q = vazão volumétrica da mistura (30 mL.min⁻¹);

$\text{Conc.}_{\text{H}_2}$ = concentração de H_2 reacional (1,53 %v/v);

t_{consumo} = em (s), que é obtido pela Equação 3.9:

$$\text{Tempo de consumo(s)} = \frac{\text{Área do gráfico(mV/s)}}{\Delta H(\text{mV})} \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde:

Área do gráfico = área adquirida através da integração da curva de intensidade (mV) em função do tempo (s);

ΔH = valor da intensidade do sinal da mistura H_2/Ar (mV) subtraído do valor da intensidade do sinal do argônio puro (mV).

3.3.8 Reação superficial com programação de temperatura (TPSR)

As análises de TPSR foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). A amostra (150 mg) foi alocada num reator de quartzo com formato em U e submetida a fluxo descendente no leito catalítico durante a análise. A temperatura do leito foi medida por termopar (Therma TH 2031) conectado a um controlador de temperatura e a vazão ajustada por controlador MKS acoplado à unidade reacional.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento de secagem a 150 °C por 1 hora, sob corrente de 50 mL.min⁻¹ de He. Esta etapa teve o propósito de eliminar umidade e gases adsorvidos na amostra. Uma variedade de sinais foi acompanhada durante todo o período da reação, para averiguar a formação de outros compostos não desejados. Porém, os sinais de interesse da análise eram: $m/z = 2$ (H_2), 15 e 16 (CH_4), 17 e 18 (H_2O), 28 (CO), 32 (O_2) e 44 (CO_2).

Findo pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente ainda sob corrente de He (50 mL.min⁻¹). Em seguida, a reação foi iniciada através do aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente até 500°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e uma corrente de 100 mL.min⁻¹ da mistura reacional (1% (v/v) O_2/He e CO/He , 60% (v/v) H_2 e balanço de He).

3.4 Testes catalíticos isotérmicos

A avaliação catalítica foi realizada a pressão atmosférica utilizando-se um microrreator de vidro *pyrex* em forma de “U”. A reação foi avaliada na faixa de temperatura entre 50 e 300 °C, em intervalos de 50 °C. A alimentação consistiu numa mistura de 1% (v/v) de CO e O₂, 60% (v/v) de H₂ e balanço de He. A vazão total da mistura reacional nos experimentos foi de 100 mL.min⁻¹ e a massa de catalisador empregada foi de 150 mg.

Os gases efluentes do reator eram conduzidos por uma linha aquecida até um cromatógrafo GC-2014 da marca Shimadzu equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). A coluna Carboxen[®] 1010 (30 m e 0,53 mm de diâmetro interno) foi utilizada para separação dos gases de reação. Anteriormente a reação, todos os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento para retirada de umidade, que consistiu numa simples secagem sob corrente de He (50 mL.min⁻¹) desde a temperatura ambiente até 200 °C, permanecendo por 1 hora nesta temperatura, com a utilização de uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A estabilidade dos catalisadores por longos períodos de reação (20h) também foi avaliada neste estudo.

Os cálculos de conversão de CO, O₂ e seletividade a CO₂ foram realizados utilizando-se as equações abaixo:

$$\text{Conversão de CO (\%)} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.10})$$

$$\text{Conversão de O}_2 (\%) = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.11})$$

$$\text{Seletividade a CO}_2 (\%) = \frac{0,5 \times [CO_2]_{out}}{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.12})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos NTC e NTCF

4.1.1 Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica derivada (DTG)

A análise de ATG auxiliou na avaliação da pureza dos NTC, antes e após a etapa de funcionalização e purificação, por meio da verificação do valor da massa residual (Y_R) (Figura 4.1). Segundo Chen *et al.*, (2002), a massa residual é correspondente a presença de metais ou óxidos metálicos nos NTC após sua decomposição.

Adicionalmente, com auxílio da DTG foi possível avaliar o acompanhamento da perda de massa dos NTC e NTCF com o efeito da temperatura. A Figura 4.1 apresenta os resultados das análises de ATG e DTG das amostras NTC e NTCF.

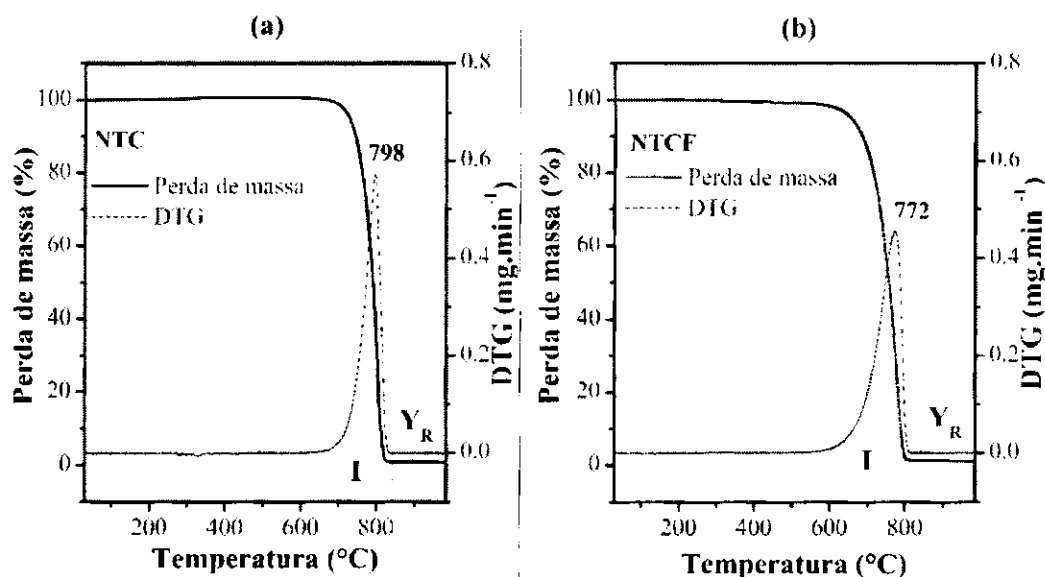


Figura 4.1 - Perfis de ATG e DTG dos (a) NTC e (b) NTCF. Y_R refere-se à massa residual e I (demarcado em cinza) é a região da faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de ATG e DTG dos NTC e NTCF extraídos da Figura 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados da análise termogravimétrica e sua derivada dos NTC e NTCF.

Amostra	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (I) (°C)	T _m * (°C)	Y _R (900 °C) (%)
NTC	99,04	648 - 845	798	0,96
NTCF	98,85	538 - 825	772	1,15

* T_m = Temperatura de máxima perda de massa ou oxidação.

A partir da Figura 4.1 e da Tabela 4.1 não foi observado uma diferença significativa para o valor de Y_R (na temperatura de 900 °C) entre os NTC (Y_R=0,96%) e os NTCF (Y_R=1,15%), indicando que mesmo após a etapa de funcionalização e purificação pode não ter ocorrido a retirada completa dos resíduos de catalisadores provenientes da síntese dos NTC. Porém, esses valores estão de acordo com os dados do fabricante SIGMA-ALDRICH, que relata uma pureza superior a 90 % para os NTC.

Os NTC apresentaram uma perda de massa na faixa (I) entre 648 e 845 °C, com uma T_m em 798 °C, enquanto que os NTCF demonstraram sua perda de massa na faixa (I) entre 538 e 825 °C com uma T_m em 772 °C. Os valores encontrados estão próximos aos reportados pela literatura, para os NTC (ALIYU *et al.*, 2017) e para os NTCF (CHEN *et al.*, 2002). Esses dados mostram a elevada resistência térmica dos NTC. Além disso, os NTCF apresentaram uma temperatura de decomposição inicial mais baixa que os NTC. Este fato pode ser atribuído à decomposição de grupos funcionais oxigenados inseridos nas paredes dos NTC após o tratamento químico com HNO₃, levando a uma temperatura de decomposição mais prematura dos NTCF (PENG *et al.*, 2006; CUERVO *et al.*, 2008; SHEIBE *et al.*, 2010; CHIANG *et al.*, 2011; LEHMAN *et al.*, 2011). A ruptura dos NTC em tamanhos menores após o tratamento oxidativo também pode influenciar na diminuição de sua temperatura de decomposição (ZHANG *et al.*, 2003).

A presença de carbono amorfo geralmente é caracterizada por uma perda de massa na região de temperatura menor que 400 °C (CHEN *et al.*, 2002; SHANOV *et al.*, 2006; SHEIBE *et al.*, 2010). Através da análise de DTG não foi observado nenhuma perda de massa abaixo da temperatura de 400 °C, o que sugere que não há presença de carbono amorfo nos NTC. Esses resultados sugerem elevada pureza dos NTC antes mesmo de sua funcionalização (SAVILLE *et al.*, 2015).

4.1.2 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados das análises de fisissorção de N₂ das amostras NTC e NTCF. Os resultados mostram que o NTC possui uma área específica baixa, menor que 10 m².g⁻¹. Além disso, pode-se observar também que o tratamento oxidativo empregando-se HNO₃ concentrado não resultou em nenhuma melhoria significativa dos valores de área superficial específica dos NTCF (14 m². g⁻¹). Esse resultado não era esperado uma vez que a literatura indica que a oxidação com HNO₃ é capaz de alterar a estrutura dos NTC, abrindo suas extremidades e também os fragmentando em pedaços menores, levando a um aumento de sua área específica (LI *et al.*, 2003). Esse resultado sugere que não ocorreu a abertura das extremidades dos NTC.

Tabela 4.2 - Resultados da análise textural dos NTC e NTCF obtidos por fisissorção de N₂.

Amostra	Área específica (m ² . g ⁻¹)	Volume total dos Poros (cm ³ . g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
NTC	(<10)	0,028	11,7
NTCF	14	0,043	10,3

Resultados parecidos aos encontrados na Tabela 4.2, para NTC sem tratamento oxidativo, foram também reportados na literatura (ABBASLOU *et al.*, 2017). NTC que apresentam um maior diâmetro externo (nas faixas entre 25 e 130 nm), paredes espessas (17 nm) e extremidades fechadas, geralmente são dotados de baixa área específica (ABBASLOU *et al.*, 2017). Segundo o fabricante, SIGMA ALDRICH, os NTC dessa dissertação possuem diâmetros externos na faixa de 110 a 170 nm, o que está de acordo com o reportado pela literatura.

Não foi observada nenhuma mudança significativa para os valores de volume total de poros. Isto sugere que o tratamento oxidativo não eliminou resíduos de catalisadores nos NTC provenientes de sua síntese, o que poderia estar bloqueando seus poros (LI *et al.*, 2003; OVEJERO *et al.*, 2006; ALIYU *et al.*, 2017). Esses resultados estão de acordo com a análise ATG, a qual mostrou que não houve remoção de resíduos de catalisadores dos NTC.

Na Figura 4.2 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras NTC e NTCT. Os resultados indicam que os NTC e os NTCT exibiram um padrão semelhante às isotermas do Tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC (LEOFANTI *et al.*, 1998; THOMMES *et al.*, 2015). Esse tipo de isoterma também foi encontrada em outros estudos realizados com NTC (KIM *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2008; OVEJERO *et al.*, 2006).

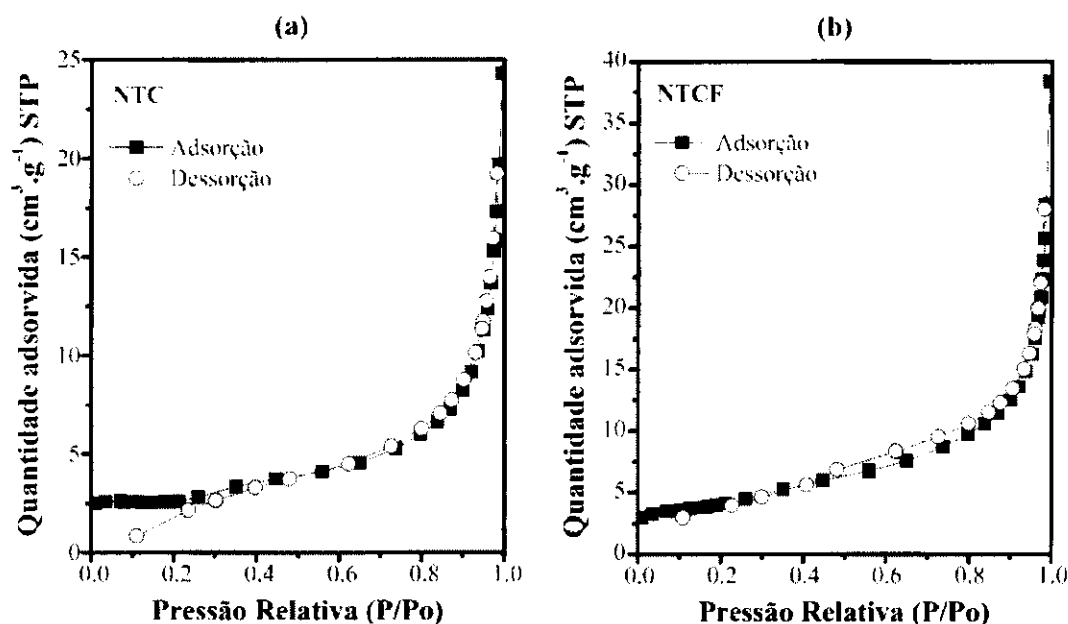


Figura 4.2 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos (a) NTC e (b) NTCT.

Os NTC e NTCT (Figura 4.2) apresentam histerese mista dos tipos H3 e H4, de acordo com a classificação IUPAC. Esses tipos de histerese geralmente são encontradas em sólidos que possuem partículas agregadas/aglomeradas, onde os poros são em formato de fendas ou placas (LEOFANTI *et al.*, 1998). Histereses do tipo H4 são geralmente encontrados em carbonos micro-mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015). Este formato de poros pode estar ligado à quantidade significativa de espaços intersticiais entre os NTCT individuais devido aos agregados (LI *et al.*, 2004). O volume externo dos agregados de NTC também pode ser incluído ao volume dos poros (ABBASLOU *et al.*, 2017). Adicionalmente, observando-se a Tabela 4.2, o diâmetro médio de poros encontrados (10,3 - 11,7 nm) está na faixa de materiais mesoporos, o que confere com o tipo de isoterma encontrada.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos NTC e NTCTF são apresentados na Figura 4.3. O NTC e NTCTF exibiram um pico principal em 26.3° e mais quatro picos secundários em 42.5° , 44.7° , 54.2° e 77.5° (assinalados por pontilhados), referentes ao padrão de difração característico dos planos do grafite, correspondendo aos planos (0 0 2), (1 0 0), (1 0 1), (0 0 4) e (1 1 0), respectivamente. Estes resultados mostram que a estrutura gráfica dos NTC foi preservada mesmo após a aplicação do tratamento oxidativo com HNO_3 (LIU *et al.*, 2008).

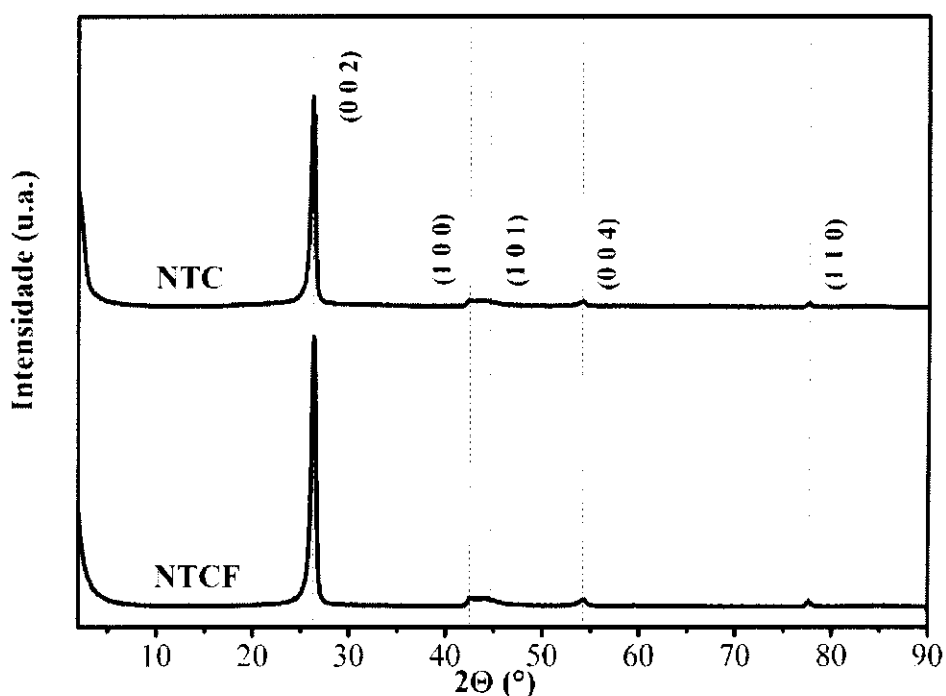


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X dos NTC e NTCTF. Os pontilhados assinalam os planos do Grafite (PDF#41-1487).

O tamanho de cristalito dos NTC e NTCTF, Tabela 4.3, foi obtido pela Equação de Scherrer (Equação 3.1). Baseando-se na equação de Scherrer, a espessura cristalina da faceta (0 0 2) da folha de grafeno pode ser estimada (JU *et al.*, 2010). Logo, o tamanho de cristalito calculado refere-se à espessura das folhas de grafeno presentes nos NTC e NTCTF. Não foi possível observar alterações expressivas entre as espessuras dos NTC (17,6 nm) e NTCTF (16,5 nm). Adicionalmente, o número de camadas de grafeno (N_{camadas}) pode ser obtido utilizando-se a Equação 4.1 (JU *et al.*, 2010):

$$N_{camadas} = \frac{D_{002}}{d_{002}} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde D_{002} refere-se ao tamanho de cristalito e d_{002} à distância interplanar. A Tabela 4.3 apresenta o número de camadas de grafeno estimadas. O número de camadas entre os NTC (52 camadas) e NTCF (49 camadas) não apresentou variações significativas.

Tabela 4.3 - Resultados da relação I_{100}/I_{002} , largura a meia altura (FWHM), distância interplanar $d_{(002)}$, tamanho de cristalito e $N_{camadas}$ dos NTC.

Amostra	(I_{100}/I_{002})	Largura a meia altura (FWHM) (°)	$d_{(0\ 0\ 2)}$ nm	Tamanho de cristalito (nm)	$N_{camadas}$
NTC	0,03	0,48	0,3375	17,6	52
NTCF	0,03	0,51	0,3379	16,5	49

O difratograma de raios X também permite a verificação da criação de defeitos gerados pelo do tratamento oxidativo com HNO_3 sobre os NTC, utilizando a razão entre as intensidades dos picos dos planos (1 0 0) e (0 0 2) do padrão do grafite, (I_{100}/I_{002}) . PENG *et al.*, (2006) indicaram que o aumento da razão (I_{100}/I_{002}) no difratograma está diretamente ligado ao aumento da geração de defeitos nos NTC.

Adicionalmente, a largura a meia altura (FWHM) e a distância interplanar $d_{(002)}$ também estão ligadas à geração de defeitos nos NTC. Um aumento da distância interplanar $d_{(002)}$ e da largura a meia altura (FWHM), sugerem um aumento no grau de desordem estrutural dos NTC (BURIAN *et al.*, 1999). A elevação nos valores de $d_{(002)}$ e FWHM indica que o processo de oxidação sobre os NTC pode alterar o seu grau de cristalinidade, resultando na sua degradação. Os valores da distância interplanar $d_{(002)}$, largura a meia altura (FWHM) e da razão (I_{100}/I_{002}) dos NTC são apresentados na Tabela 4.3.

A partir dos resultados da Tabela 4.3, observamos que a distância interplanar $d_{(0\ 0\ 2)}$ dos NTC e NTCF foi de 0,3375nm e 0,3379nm, respectivamente. Estes valores encontram-se relacionados com a distância interplanar do grafite (0,3354 nm) e também confirmam a natureza gráfitica dos NTC após o tratamento oxidativo (ALIYU *et al.*,

2017; REZNIK *et al.*, 1995). Os valores encontrados não apresentaram diferenças significativas, apresentando-se um pouco maior que a distância interplanar do grafite. Esse aumento pode ser atribuído às tensões que surgem na estrutura devido à curvatura das camadas de grafeno que formam as paredes dos NTC (SAITO *et al.*, 1993). KIANG *et al.*, (1998) encontraram valores para a distância interplanar $d_{(002)}$ dos NTC variando de 0,34 a 0,39 nm, e concluíram que o valor de $d_{(002)}$ pode variar de acordo com o diâmetros dos tubos, onde quanto maior o diâmetro menor é o valor de $d_{(002)}$.

Com os resultados da Tabela 4.3, não foi possível obter uma diferença expressiva para a relação I_{100}/I_{002} , largura a meia altura (FWHM) e a distância interplanar $d_{(002)}$ dos NTC. Isto sugere que o tratamento oxidativo não promoveu a geração de defeitos sobre a estrutura dos NTC.

4.1.4 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.4, apresenta os espectros RAMAN para os NTC e NTCE. É possível verificar a presença de quatro bandas em ambos os espectros: a primeira em 1335 cm^{-1} , a segunda em 1579 cm^{-1} , a terceira em 1617 cm^{-1} e a quarta em 2661 cm^{-1} , correspondentes às bandas D, G, D' e G', respectivamente. Essas bandas são características dos NTC e também foram encontradas em outros trabalhos da literatura (CHONG *et al.*, 2017; DATSYUK *et al.*, 2008; MORJAN *et al.*, 2017; NII *et al.*, 2008; RAJAURA *et al.*, 2018; SAVILLE *et al.*, 2015).

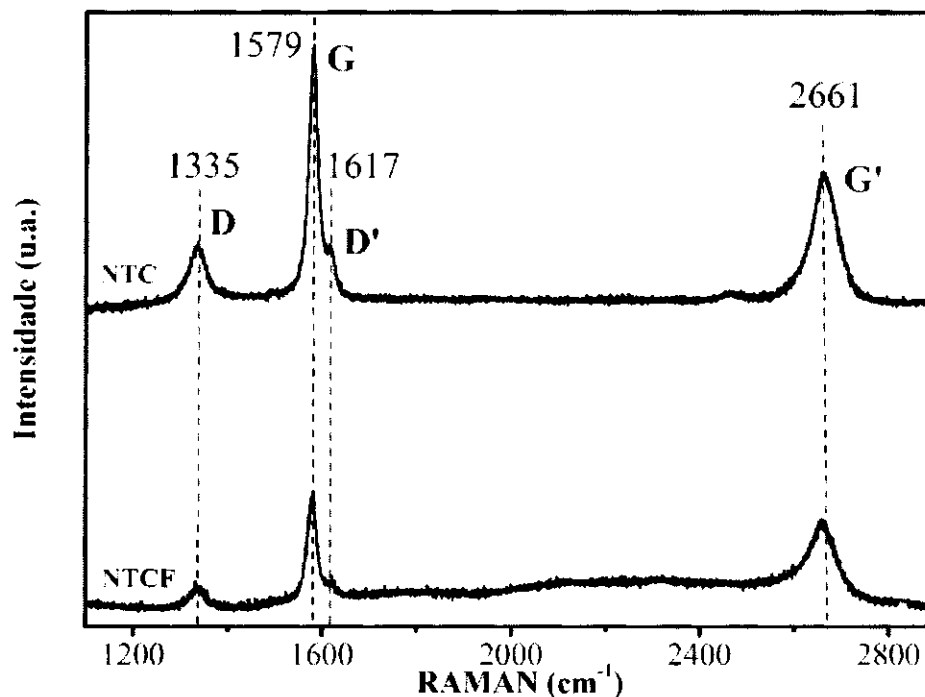


Figura 4.4 - Resultados da Espectroscopia RAMAN para os NTC e NTCF.

A banda D está ligada a desordem das estruturas de materiais de carbono (GAO *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2016). Essas desordens ocorrem devido à presença de outras formas de carbono e defeitos nas paredes dos NTC (vacâncias e curvaturas) (AQEL *et al.*, 2012; BELIN, EPRON, 2005; DATSYUK *et al.*, 2008; LEHMAN *et al.*, 2011; MORJAN *et al.*, 2017). Segundo Liu *et al.* (2014) e Dileo *et al.* (2007), é atribuída aos defeitos de ligação e impurezas carbonosas do tipo sp^3 nos NTC.

A banda G refere-se aos carbonos com hibridização sp^2 (ligações carbono-carbono nas folhas de grafeno) (DATSYUK *et al.*, 2008; RAJAURA *et al.*, 2018). Enquanto que a banda D' pode ser observada como um ombro de baixa intensidade juntamente com a banda G (CHONG *et al.*, 2017), e indica a presença de desordem e defeitos (DATSYUK *et al.*, 2008). Já a banda G' é característica de alótropos de carbono que possuem estruturas do tipo sp^2 (CHONG *et al.*, 2017). Estudos realizados por Chakrapani *et al.* 2003 mostraram que nenhuma banda (D, G, D' e G') pode ser usada de forma unitária para estimar a presença de defeitos sobre os NTC.

Utilizando o cálculo da razão entre as intensidades da banda D e G é possível estimar o grau de grafitação das amostras. Os NTC considerados “perfeitos” possuem

essa razão nula, enquanto que os NTC com defeitos tendem a apresentar esta razão em um valor maior que um (FIGUEIRA *et al.*, 2018). A razão da intensidade das bandas I_G/I_D estão relacionadas com a pureza em NTC, onde o aumento dessas razões indica também o aumento de pureza (SAVILLE *et al.*, 2015). A Tabela 4.4 apresenta os resultados para as razões I_D/I_G e I_G/I_D .

Tabela 4.4 - Resultados para as razões I_D/I_G , I_G/I_D obtidos por Espectroscopia RAMAN.

Amostra	I_D/I_G	I_G/I_D
NTC	0,20	2,48
NTCF	0,20	2,98

Os dados obtidos na Tabela 4.4., mostram que a razão I_D/I_G entre os NTC (0,20) e NTCF (0,20) não foi alterada. Os valores encontrados sugerem que mesmo após o tratamento oxidativo, não houve mudança na estrutura dos NTC. Os valores da razão I_D/I_G próximo a zero indicam baixa presença de defeitos e impurezas confirmados também por DRX e ATG, respectivamente. Segundo GAO *et al.* (2013) e LIU *et al.* (2014), uma elevada razão I_D/I_G indica a presença de impurezas ou defeitos nos NTC.

Adicionalmente, como não foi observado alteração significativa na razão I_D/I_G , sugere-se que grupos funcionais de superfície não foram inseridos nos NTC após o tratamento oxidativo com HNO_3 . Segundo GAO *et al.*, 2013, NTC oxidados com HNO_3 concentrado possuem uma razão I_D/I_G aumentada devido à inserção de grupos funcionais nas paredes dos NTC.

Para os valores da razão I_G/I_D , também não foi observado uma mudança significativa, indicando que provavelmente impurezas não foram retiradas dos NTC. Esta suposição está de acordo com a análise de ATG, a qual mostrou que não ocorreu remoção de resíduos de catalisadores dos NTC.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4.5 são apresentadas as micrografias dos NTC obtidas por MEV. A largura dos NTC obtidos através das micrografias está de acordo com as especificações dadas pelo fabricante SIGMA-ALDRICH, o qual relata uma faixa de diâmetros para os NTC entre 110-170 nm.

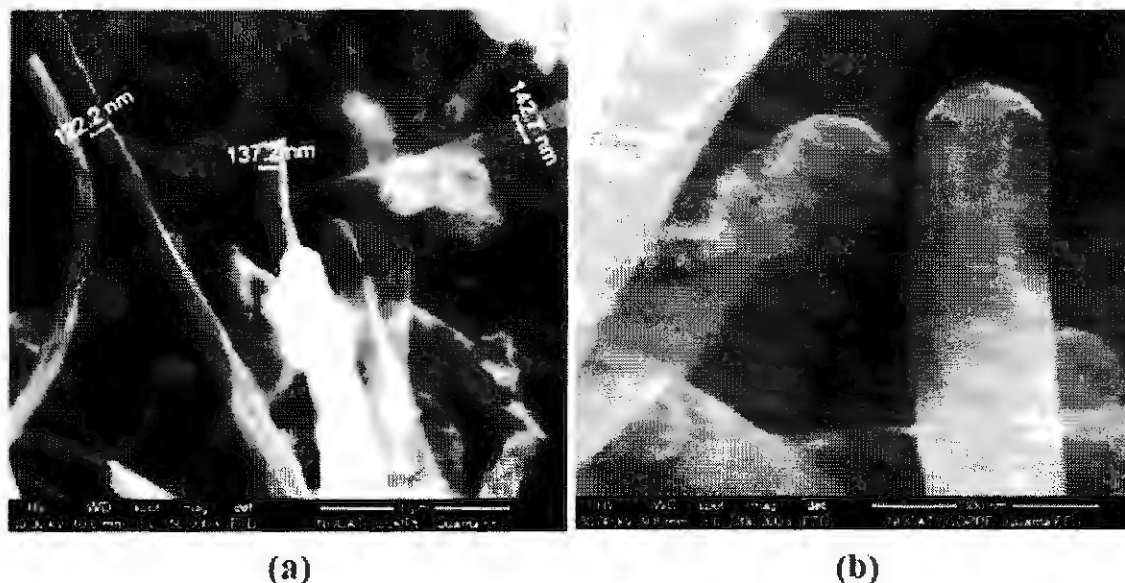


Figura 4.5 (a) e (b) - Micrografias dos NTC obtidas por MEV.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica derivada (DTG)

A Figura 4.6 apresenta as análises termogravimétricas e termogravimétricas derivadas para os sais precursores de nitrato de cobre e ferro. Essas análises auxiliaram na escolha da temperatura ideal para a calcinação das amostras e na determinação dos teores (reais) das fases ativas presentes nos catalisadores.

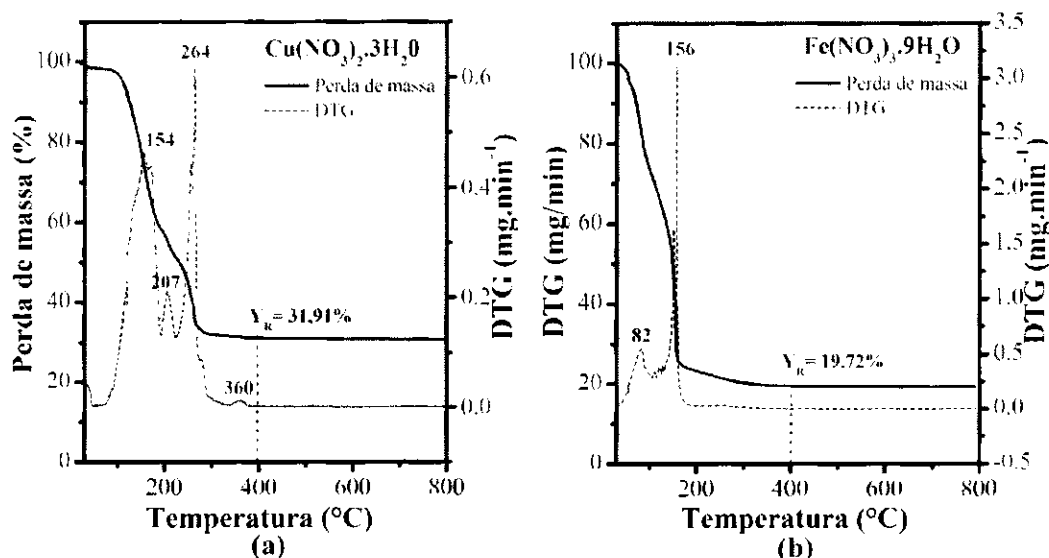


Figura 4.6- Resultado das análises de ATG e DTG do (a) sal precursor Nitrato de cobre II, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e (b) do sal precursor Nitrato de ferro III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Nas Figuras 4.6 a e b é possível observar que, com o aumento da temperatura, ocorreu a perda de água e também a saída do nitrato ficando apenas a fase de interesse em 400 °C (para os dois sais precursores), o que foi comprovado pela avaliação da massa residual (Y_R). Logo, utilizou-se a temperatura de calcinação de 400 °C para todos os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF, garantindo assim a obtenção da fase desejada para o cobre (CuO) e para o ferro (Fe_2O_3).

Para confirmar que na temperatura de 400°C as fases metálicas de interesse provavelmente pudessem ser obtidas, os valores de $Y_{\text{teórico}}$ (onde Y refere-se à porcentagem teórica da fase desejada em relação ao sal precursor utilizado) e de Y_{real} (refere-se à porcentagem da massa residual - Y_R - no eixo da perda de massa), foram comparados utilizando os dados das Figuras 4.6 a e b. Para o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o valor calculado para o $Y_{\text{teórico}} = 32,95\%$ está bem próximo ao valor encontrado para $Y_R = 31,91\%$ (Figura 4.6 a), o que sugere a obtenção da fase desejada CuO com a calcinação à 400 °C. Já para o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o valor calculado para o $Y_{\text{teórico}} = 19,76\%$ está de acordo com o valor encontrado para $Y_R = 19,72\%$ (Figura 4.6 b), o que sugere a obtenção da fase desejada Fe_2O_3 na calcinação à 400°C. Estes resultados também estão de acordo com a DRX, onde a fase encontrada nos catalisadores foram o CuO e o Fe_2O_3 .

A ATG pode ainda auxiliar na verificação dos teores reais (Tabela 4.5) dos óxidos metálicos impregnados em cada amostra, a partir da avaliação da massa residual (Y_R) na Figura 4.7. A Figura 4.7 e a Tabela 4.5 apresentam os resultados das ATG das dos catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.

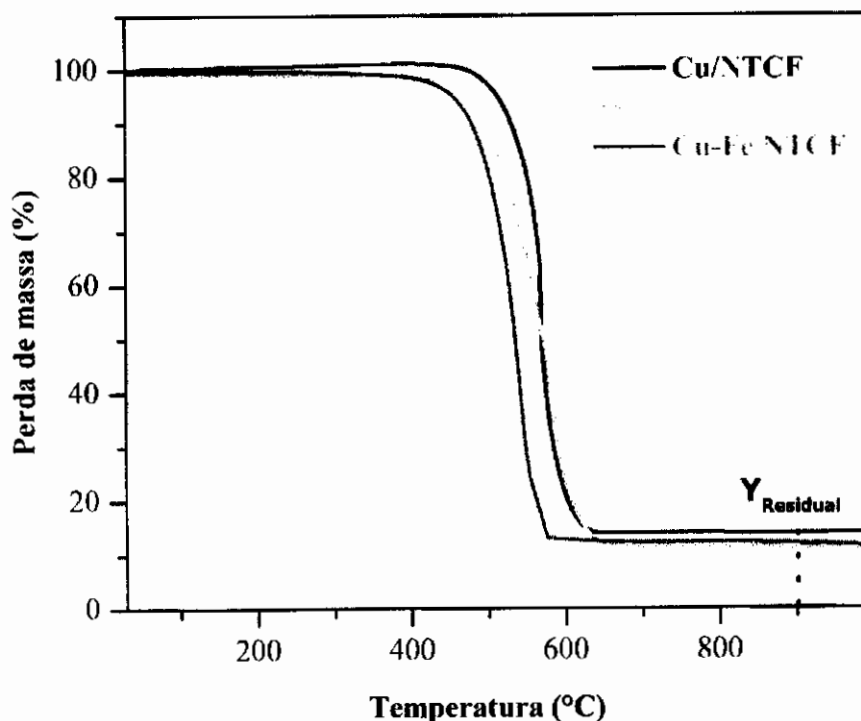


Figura 4.7- ATG dos catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.

Tabela 4.5 - Teores nominais e reais dos óxidos metálicos nos catalisadores.

Amostra	Teor nominal (%)	$Y_{Residual}$ (%)	$Y_{Residual} - Y_{Residual \text{ dos NTCF}}$ (%)	Teor real (%)
Cu/NTCF	10	13,90	13,90 - 1,15	12,75
Fe/NTCF	10	11,06	11,06 - 1,15	9,91
Cu-Fe/NTCF	10	12,03	12,03 - 1,15	10,88

Os resultados mostrados na Tabela 4.5 indicam que os teores reais obtidos com as análises de ATG dos catalisadores de Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF, estão bem próximos dos teores nominais desejados.

4.2.1 Fisissorção de N₂

A análise textural dos catalisadores é apresentada na Tabela 4.6. Os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF apresentaram um pequeno aumento de área específica quando comparadas com os NTCF (14 m².g⁻¹). Este aumento pode ter sido provocado pela área do óxido metálico impregnado. Não foi observada nenhuma mudança expressiva para o diâmetro médio dos poros e volume total de poros para todos os catalisadores.

Tabela 4.6 - Resultados da análise de Fisissorção de N₂ dos catalisadores.

Amostra	Área específica (m². g⁻¹)	Volume total dos Poros (cm³. g⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Cu/NTCF	18	0,05	9,5
Fe/NTCF	28	0,06	7,1
Cu-Fe/NTCF	26	0,07	9,1

Todos os catalisadores apresentaram um padrão semelhante às isotermas do Tipo II, com histerese mista dos tipos H3 e H4, de acordo com a classificação da IUPAC (LEOFANTI *et al.*, 1998). O tipo de isoterma e histerese encontradas para os catalisadores não foram modificadas em relação aos NTC e NTCF, indicando poros com formato de fendas ou placas. A Figura 4.8 apresenta as isotermas dos catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.

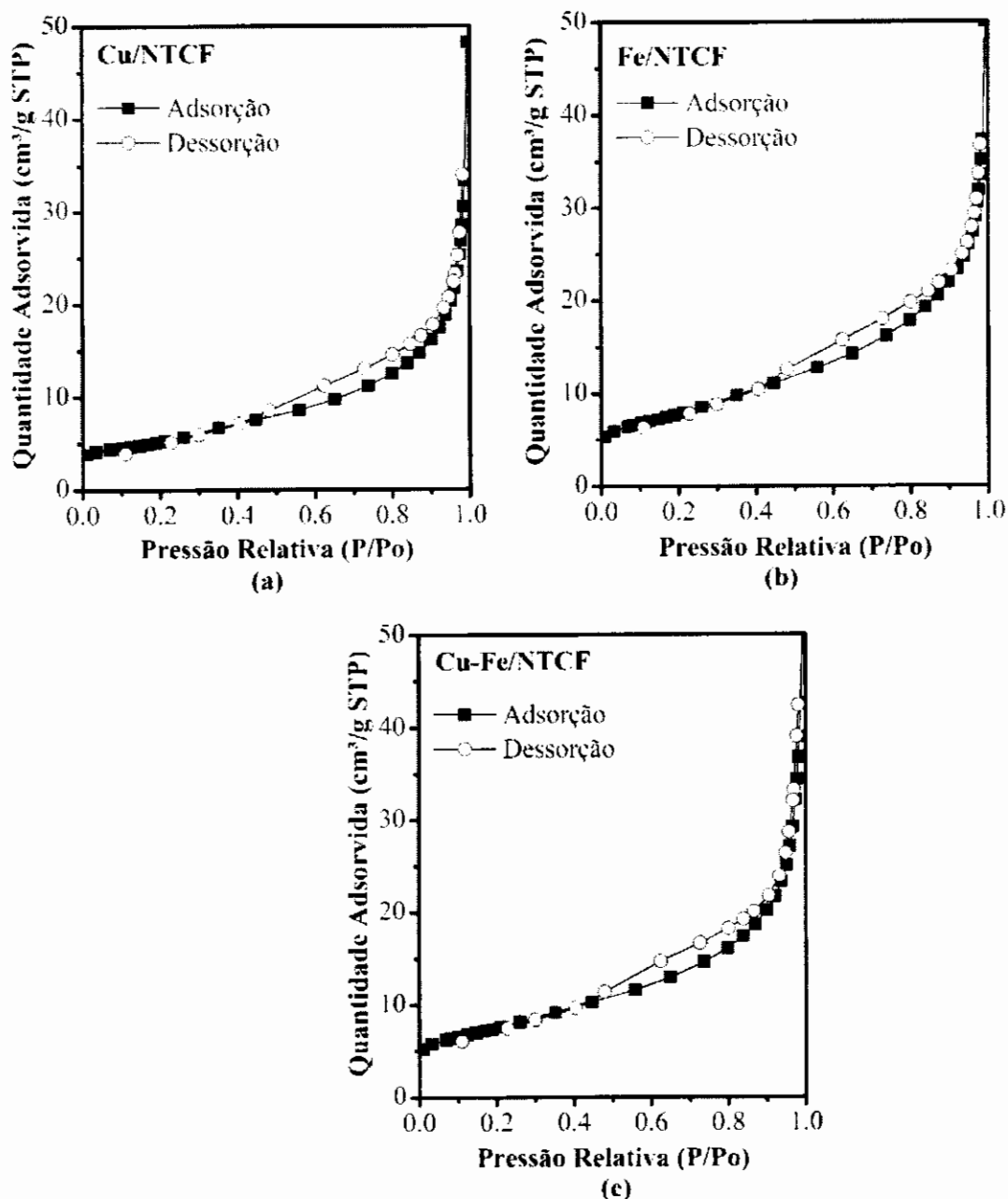


Figura 4.8 - Isothermas dos catalisadores (a) Cu/NTCF, (b) Fe/NTCF e (c) Cu-Fe/NTCF. Os quadrados preenchidos em preto correspondem à adsorção e as bolas não preenchidas, a dessorção.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas dos catalisadores. Observa-se que os difratogramas mantêm os picos em 26.3, 42.5, 44.7, 54.2 e 77.5° (assinalados por pontilhados) referentes ao padrão de difração dos planos do grafite (0 0 2), (1 0 0), (1 0

1), (0 0 4) e (1 1 0), respectivamente. Estes resultados indicam que a estrutura grafítica dos NTC foi preservada mesmo após o depósito da fase ativa de CuO e Fe₂O₃, subsequentemente calcinados em atmosfera de ar (LIU et al., 2008; WANG et al., 2012).

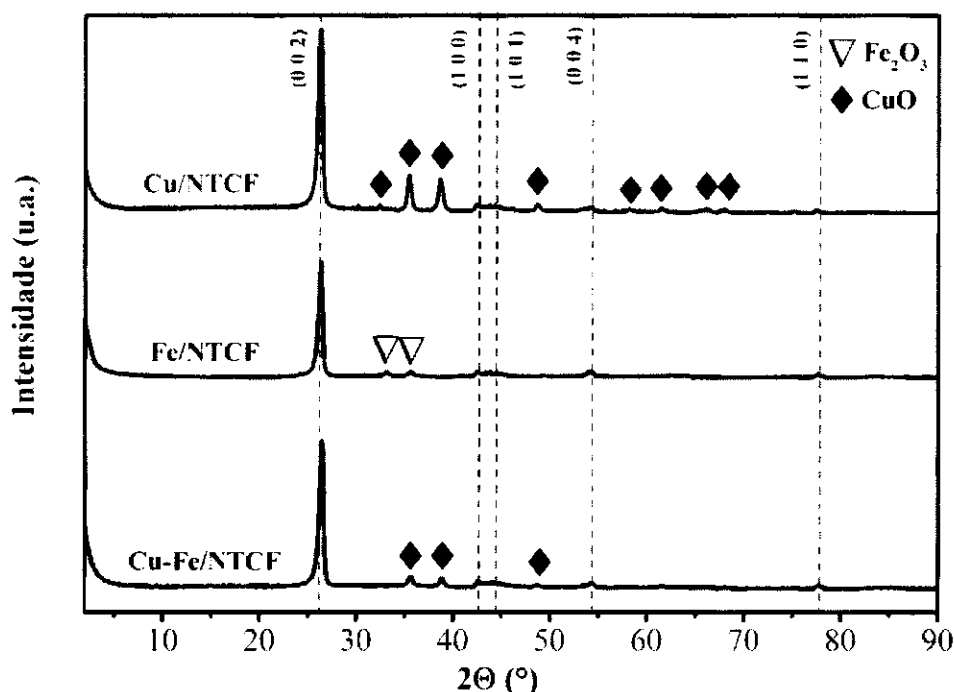


Figura 4.9 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores preparados. Os pontilhados assinalam os planos do Grafite (PDF#41-1487), os losangos (♦) assinalam os picos referentes ao CuO (ficha PDF#48-1548) e os triângulos (▽) assinalam os picos referentes ao Fe₂O₃ (ficha PDF#33-0664).

O perfil de difração do catalisador Cu/NTCF apresentou picos característicos da estrutura CuO (tenorita monoclinica), obtidos através do banco de dados do *software* JADE (JCPDS- PDF#48-1548). Os picos de difração em 2θ de 32,4, 35,5, 38,6, 48,7, 58,2, 61,5, 66,3, 68,1, 75,1° no difratograma correspondem aos planos de CuO (1 1 0), (1 1 -1), (1 1 1), (2 0 -2), (2 0 2), (1 1 -3), (3 1 -1), (2 2 0), (2 2 -2), respectivamente.

O catalisador Fe/NTCF apresentou picos características da estrutura Fe₂O₃ (hematita romboédrica) (JCPDS-PDF#33-0664). Os picos de difração 2θ em 33,0 e 35,5° correspondem aos planos de Fe₂O₃ (1 0 4) e (1 1 0), respectivamente.

Para o catalisador Cu-Fe/NTCF foi observado apenas picos característicos da estrutura CuO (tenorita monoclinica) (JCPDS- PDF#48-1548), o que sugere que as

partículas de Fe_2O_3 possuem um tamanho nanométrico ou estão bem dispersas sobre a superfície dos NTCF (GUO *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2015). Os picos de difração 2θ em $35,5$, $38,7$ e $48,7^\circ$ no difratograma correspondem aos planos de CuO (1 1 -1), (1 1 -1) e (1 1 1), respectivamente. Adicionalmente, observa-se também que, com a diminuição do carregamento de CuO na amostra Cu-Fe/NTCF comparada com a amostra Cu/NTCF, ocorreu uma diminuição da intensidade dos picos para a fase CuO, o que indica a diminuição do tamanho de partículas.

O tamanho de cristalito das amostras, Tabela 4.7, foi obtido através da Equação de Scherrer (Equação 3.1). Para o catalisador Cu/NTCF, foi utilizado o pico de difração 2θ em $35,5^\circ$ correspondente ao plano de CuO (1 1 -1); para o catalisador Fe/NTCF foi utilizado o pico de difração 2θ em $35,6^\circ$ correspondente ao plano de Fe_2O_3 (1 1 0) e para o catalisador Cu-Fe/NTCF foi utilizado o pico de difração 2θ em $35,5^\circ$ correspondente ao plano de CuO (1 1 -1).

Tabela 4.7 - Tamanho de cristalitos calculados a partir da Equação de Scherrer.

Amostra	2θ ($^\circ$)	Plano	Tamanho de cristalito (nm)
Cu/NTCF	35,5	CuO (1 1 -1)	19,6
Fe/NTCF	35,6	Fe_2O_3 (1 1 0)	13,4
Cu-Fe/NTCF	35,5	CuO (1 1 -1)	17,9

A partir da Tabela 4.7, é possível observar que o catalisador Cu/NTCF possui o maior tamanho de cristalito dentre todas as amostras. Além disso, o tamanho de cristalito para a fase CuO do catalisador Cu/NTCF é maior que o presentes no catalisador Cu-Fe/NTCF, podendo indicar a diminuição dos picos característicos para esta fase no catalisador Cu-Fe/NTCF. Adicionalmente, sugere-se que o tamanho de cristalito do catalisador Cu-Fe/NTCF para a fase Fe_2O_3 seja menor que o valor de detecção do equipamento, pois não foi possível observar esta fase nessa amostra.

Além disso, as fases encontradas nos difratogramas estão de acordo com as fases indicadas pelas análises de ATG, confirmado a presença das fases de CuO e Fe_2O_3 nos catalisadores após o processo de calcinação.

4.2.4 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.10 apresenta os resultados dos espectros RAMAN dos catalisadores. É possível observar as bandas D, G, D' e G' em 1337, 1580, 1616 e 2663 cm^{-1} , respectivamente.

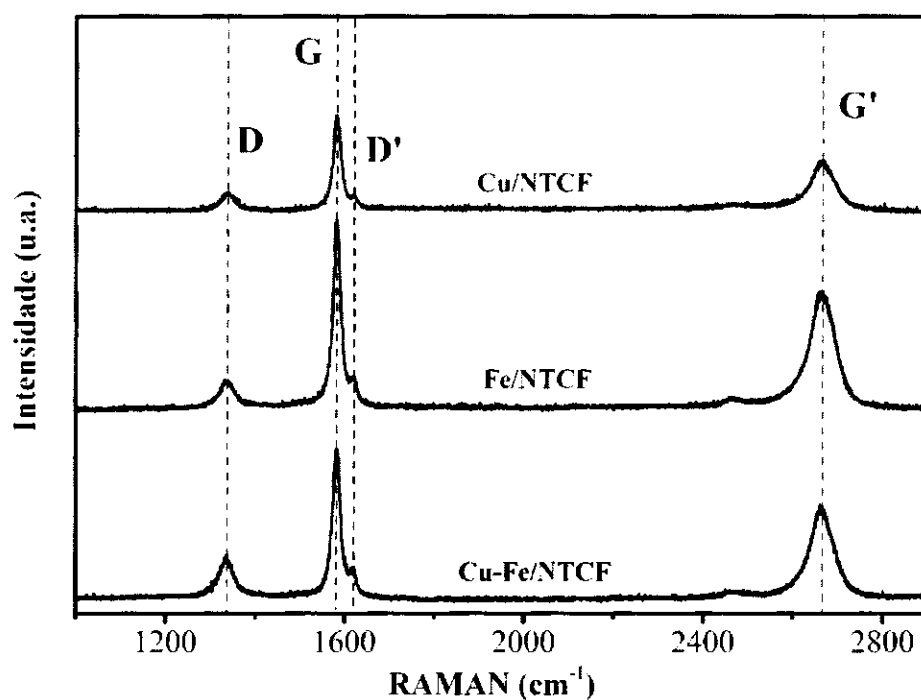


Figura 4.10 - Resultados da Espectroscopia RAMAN para os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF.

Utilizando a razão entre as intensidades da banda D e G (I_D/I_G), foi verificado o grau de grafitação (grau relativo de defeitos) dos NTCF após o carregamento das fases metálicas seguidas de calcinação (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Resultados para a razão I_D/I_G dos catalisadores por Espectroscopia RAMAN.

Amostra	I_D/I_G
Cu/NTCF	0,17
Fe/NTCF	0,12
Cu-Fe/NTCF	0,21

A partir dos dados obtidos na Tabela 4.8, foi observado uma pequena diminuição da razão I_D/I_G dos catalisadores Cu/NTCF e Fe/NTCF em comparação aos NTCF (0,20). Já o catalisador bimetálico de Cu-Fe/NTCF, não apresentou mudança significativa em relação aos NTCF. Estes resultados sugerem que nos catalisadores monometálicos de Cu/NTCF e Fe/NTCF as partículas metálicas apresentaram preferência de ancoragem sobre os defeitos já existentes nos NTC antes de sua funcionalização. Este fato também indica uma forte interação entre as fases metálicas e o suporte de NTC. Adicionalmente, a não alteração na razão I_D/I_G para o catalisador Cu-Fe/NTCF sugere que as partículas de Cu-Fe foram ancoradas sobre as regiões dos NTC com maior grau de grafitação.

GAO *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores de CuO-CeO₂ suportados em NTC funcionalizados com HNO₃ diluído (37% em peso) e em seguida caracterizaram por espectroscopia RAMAN. Os autores verificaram uma diminuição de 1,10 para 0,80 no valor da razão I_D/I_G após a deposição da fase metálica sobre os NTC funcionalizados. Atribuíram esta diminuição ao fato de que os óxidos de Cu e Ce altamente dispersos apresentaram preferência para ancoragem sobre os locais que possuíam defeitos nos NTC ao invés dos locais com carbono grafite perfeito. Isso sugeriu uma forte interação entre as partículas de CuO e CeO₂ com o suporte de NTC.

HU *et al.* (2016) prepararam catalisadores a base de Pt-Fe suportados em NTC funcionalizados com HNO₃ diluído (37% em peso). Após a caracterização por espectroscopia RAMAN, observaram uma diminuição na razão I_D/I_G para os NTC suportados com os metais Pt-Fe (1,03) comparados apenas ao suporte de NTC (1,12). Segundo os autores, a diminuição na razão I_D/I_G ocorre porque as partículas de Pt e Fe altamente dispersas possuem preferência para ancoragem nos locais de estrutura defeituosa dos NTC, fato que pode estar ligado a forte interação entre as nanopartículas de Pt-Fe e o suporte de NTC. Adicionalmente, os autores também verificaram que os catalisadores reduzidos nas faixas de temperaturas entre 200 e 600°C apresentavam a mesma razão I_D/I_G (em torno de 1,03), sugerindo que esta razão é independente da temperatura de redução dentro dessas faixas.

SONG *et al.* (2012) caracterizaram catalisadores de CuO suportados em NTC tratados com HNO₃ concentrado (68% em peso) por espectroscopia RAMAN. Notaram uma diminuição na razão I_D/I_G após o carregamento das fases metálicas sobre os NTC

tratados, atribuindo este fato a preferência de ancoragem das nanopartículas de CuO sobre as estruturas defeituosas dos NTC ao invés aos locais com estrutura perfeita.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A Figura 4.11 apresenta as micrografias do catalisador Cu/NTCF obtidas por dois tipos de detectores: um de elétrons secundários e outro por elétrons retroespalhados. O detector convencional de elétrons secundários (ETD, *Everhart-Thornley Detector*) gera imagens com alta resolução e o contraste de imagem é dado pelo relevo da amostra. O detector de elétrons retroespalhados (BSED, *BackScatter Electron Diffraction*) é capaz de gerar imagens pelo contraste de composição (em função dos elementos químicos) e também do contraste topográfico.

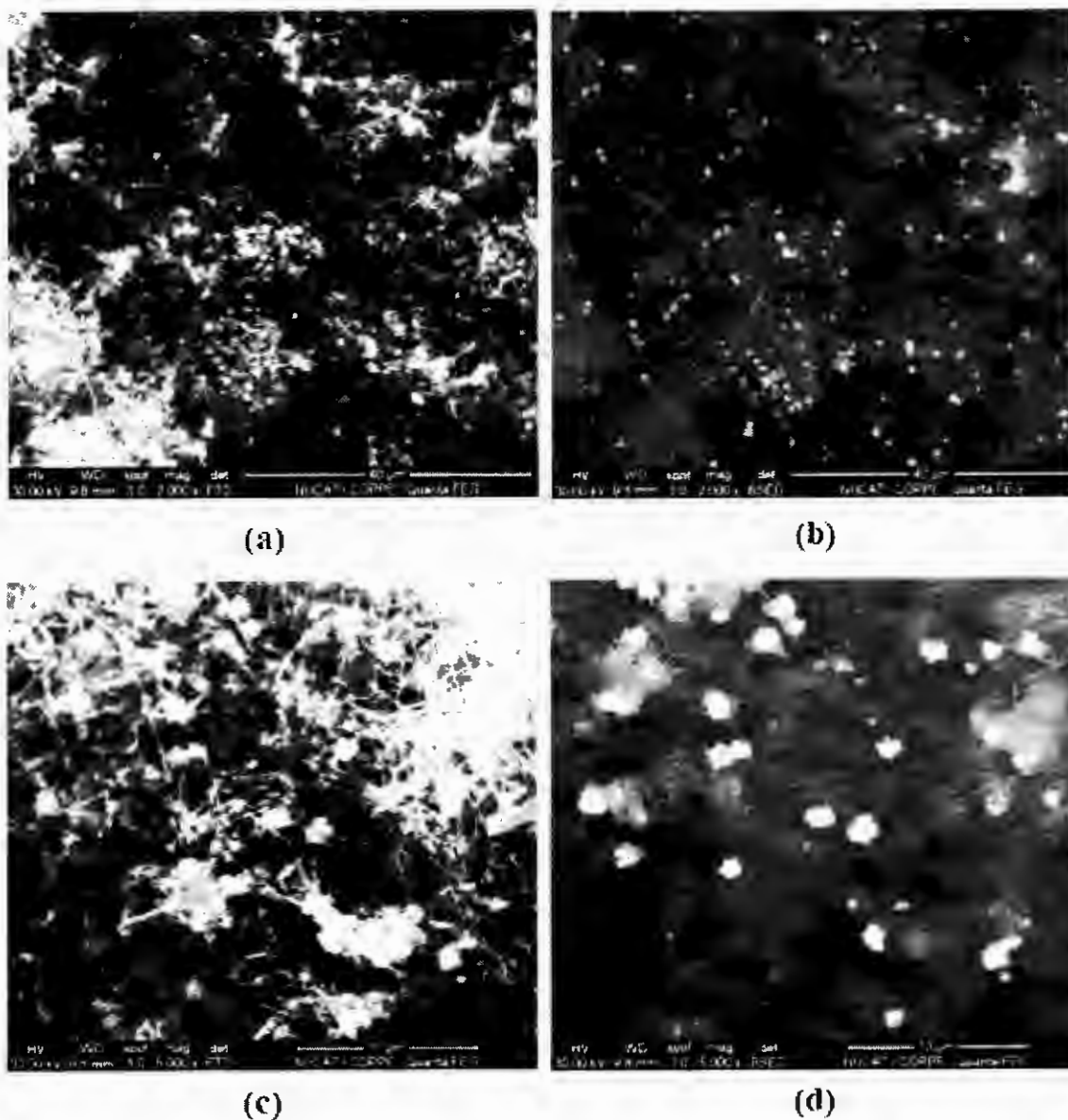


Figura 4.11 - Micrografias do catalisador Cu/NTCF. (a), (c) e (e) detector de elétrons secundários (ETD, Everhart-Thornley Detector) e (b), (d) e (f) detector de elétrons retroespalhados (BSED, BackScatter Electron Diffraction). (Continua..)

(Continuação da Figura 4.11)

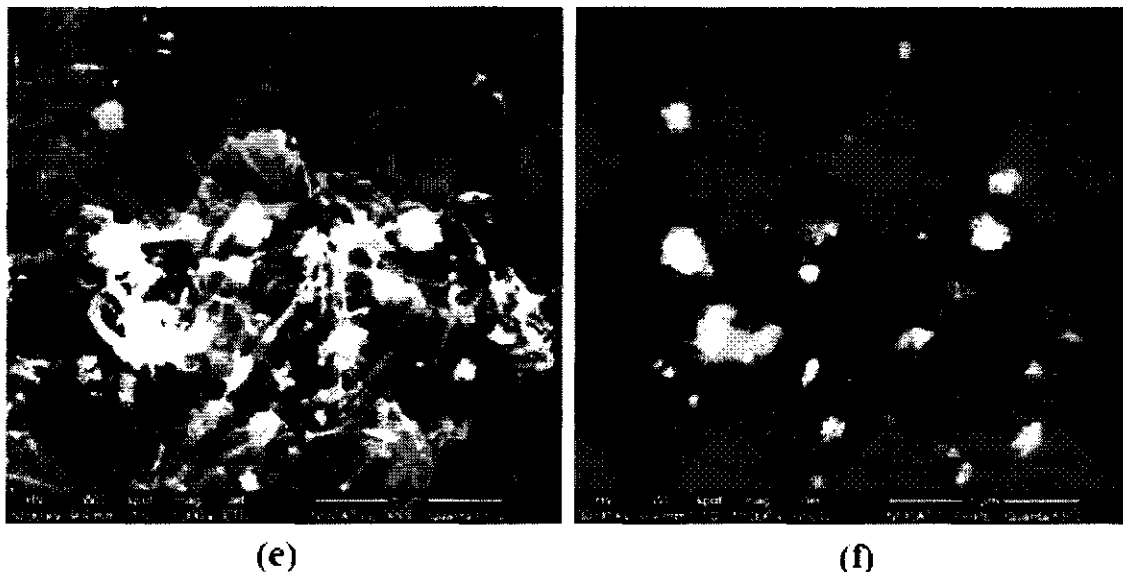


Figura 4.11 - Micrografias do catalisador Cu/NTCF. (a), (c) e (e) detector de elétrons secundários (ETD, *Everhart-Thornley Detector*) e (b), (d) e (f) detector de elétrons retroespalhados (BSED, *BackScatter Electron Diffraction*).

Comparando-se as imagens da Figura 4.11, é possível observar um contraste de composição a partir da obtenção de partes mais claras em formas de esferas nas Figuras 4.11 (b), (d) e (f), sugerindo a presença de partículas de CuO depositadas na superfície dos NTCF. Para a confirmação da presença dos elementos O (oxigênio) e Cu (cobre) sobre os NTCF, foi realizado um mapeamento elementar de superfície pelo detector de energia dispersiva de raios X (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopic*). O EDS permite a realização de uma análise semiquantitativa e qualitativa da composição dos elementos da amostra. Os raios X também podem ser utilizados para a formação de mapas ou perfis, apresentando como se encontra a distribuição dos elementos químicos (dispersão) na superfície da amostra. A Figura 4.12, apresenta os resultados do catalisador Cu/NTCF por MEV-EDS.

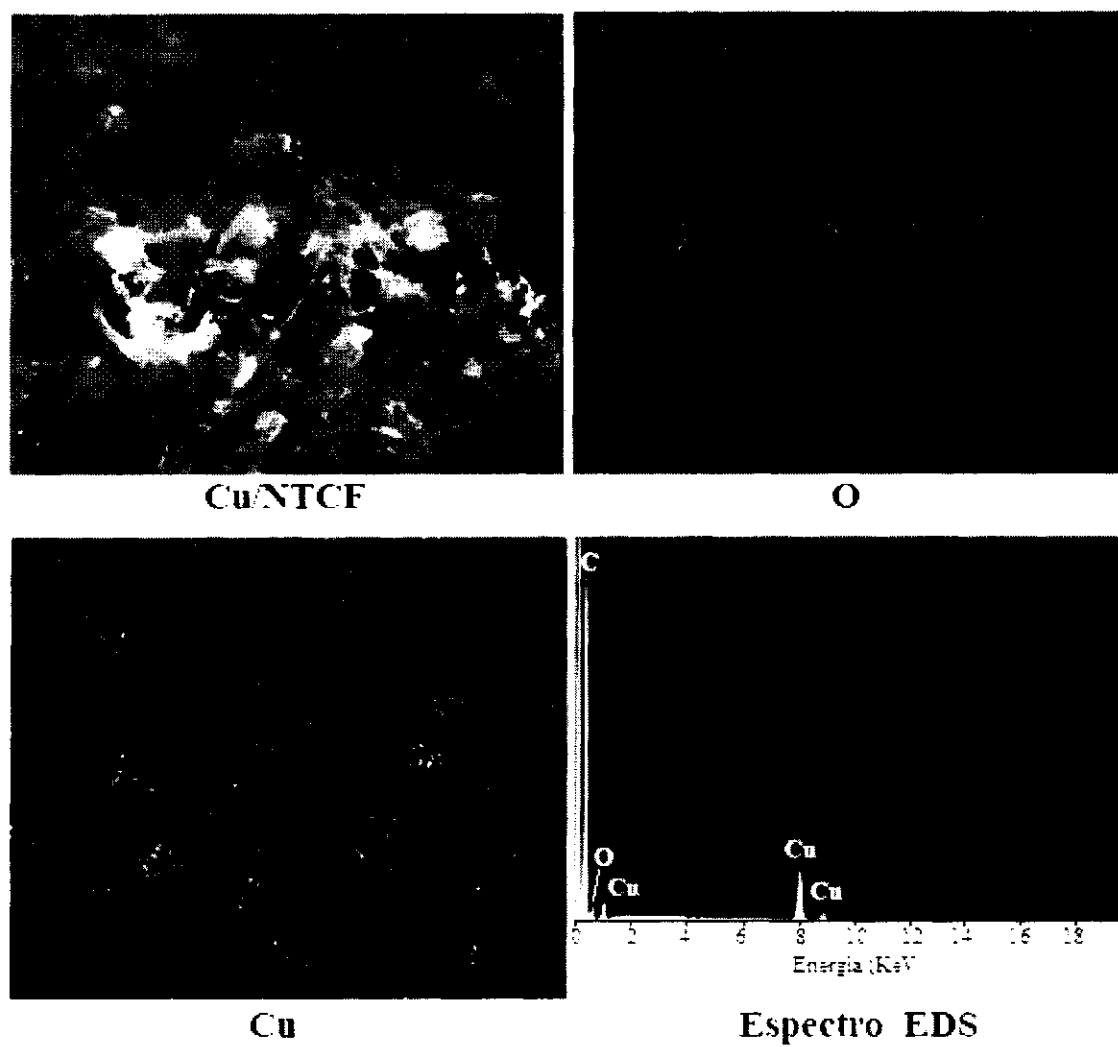


Figura 4.12 - MEV-EDS do catalisador Cu/NTCF, com identificação dos elementos O e Cu.

A presença dos elementos O e Cu foi confirmada por MEV-EDS (Figura 4.12). É possível observar que esses elementos se encontram parcialmente dispersos apresentando também alguns pontos de aglomeração sobre a superfície dos NTCF. Adicionalmente, a análise semiquantitativa mostrou teores de 9,3% em peso de Cu (média das áreas observadas), presentes no catalisador Cu/NTCF. O espectro de EDS apresentado na Figura 4.12, mostra a intensidade das bandas de Cu, O e C. Observa-se uma concentração acentuada por área de Cu.

O catalisador Fe/NTC também foi avaliado através dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados (Figura 4.13).

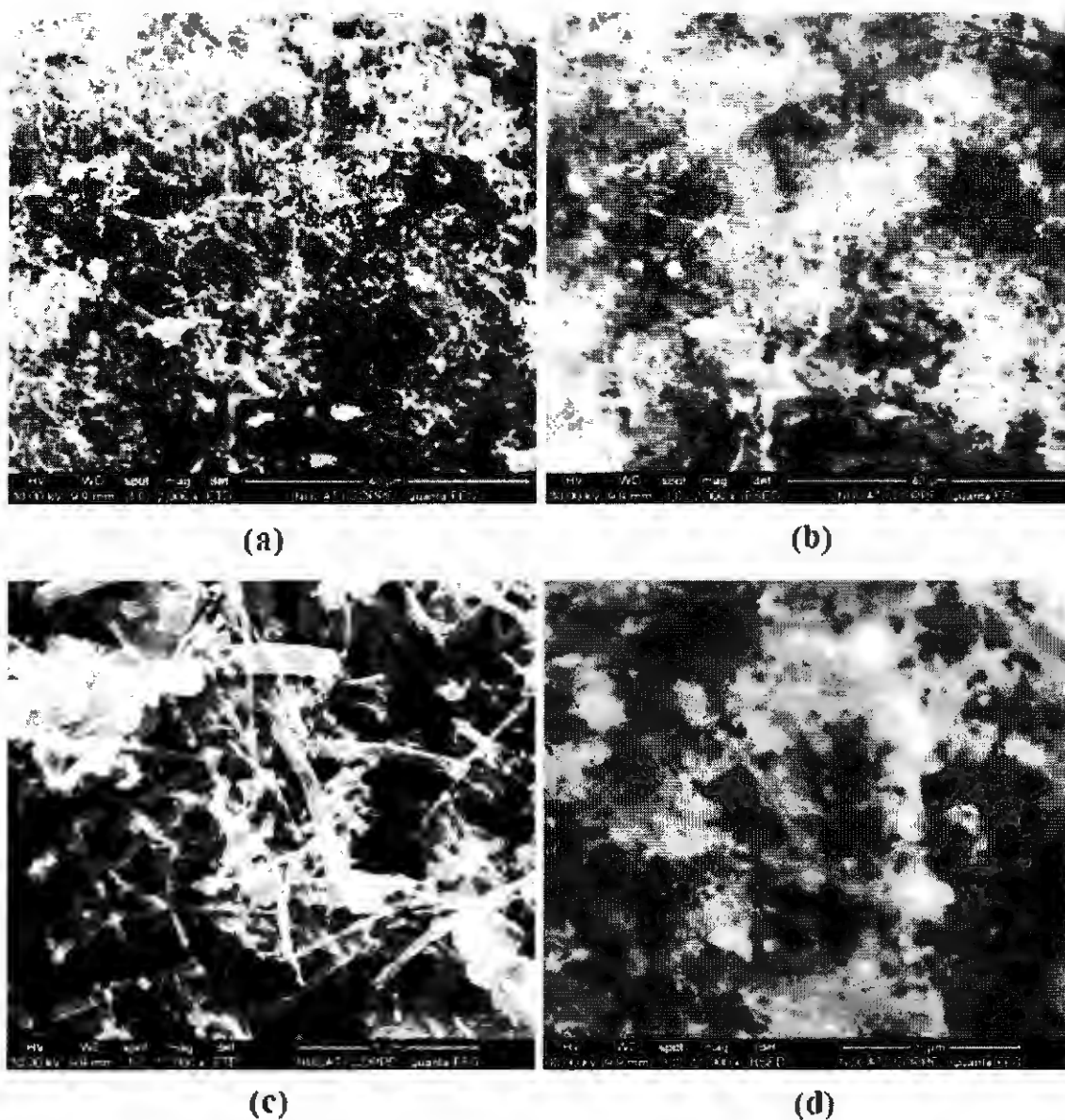


Figura 4.13 - Micrografias do catalisador Fe/NTCF. (a) e (c) detector de elétrons secundários (ETD, Everhart-Thornley Detector) e (b) e (d) detector de elétrons retroespalhados (BSED, BackScatter Electron Diffraction).

A partir da Figura 4.13, não foi possível observar um contraste composicional de forma definida sobre os NTCF. Isto sugere que as partículas de O (oxigênio) e Fe (ferro) estão bem dispersas sobre os NTCF. A dispersão e a presença dos elementos O e Fe foram avaliadas por EDS (Figura 4.14).

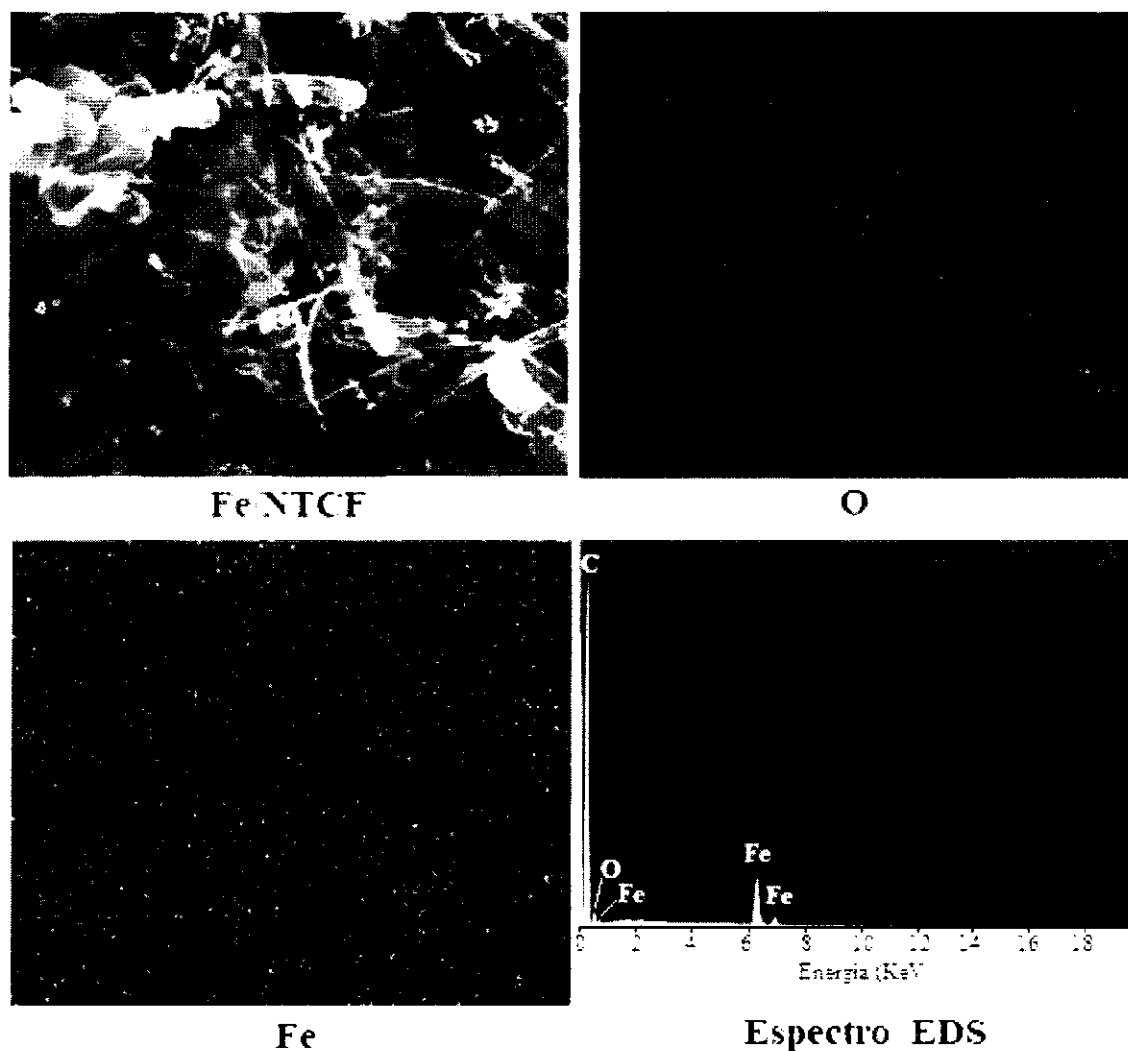


Figura 4.14 - MEV-EDS do catalisador Fe/NTCF, com identificação dos elementos O e Fe.

A avaliação da Figura 4.14 permite observar uma elevada dispersão dos elementos O e Fe sobre a superfície dos NTCF. Adicionalmente, a análise semiquantitativa apresentou teores de 6,2% em peso de Fe (média das áreas avaliadas) para o catalisador Fe/NTCF. A Figura 4.14 apresenta também o espectro EDS com as intensidades das bandas de Fe, O e C, onde é observado uma concentração acentuada por área de Fe.

A Figura 4.15 apresenta as micrografias do catalisador Cu-Fe/NTCF geradas pelos detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

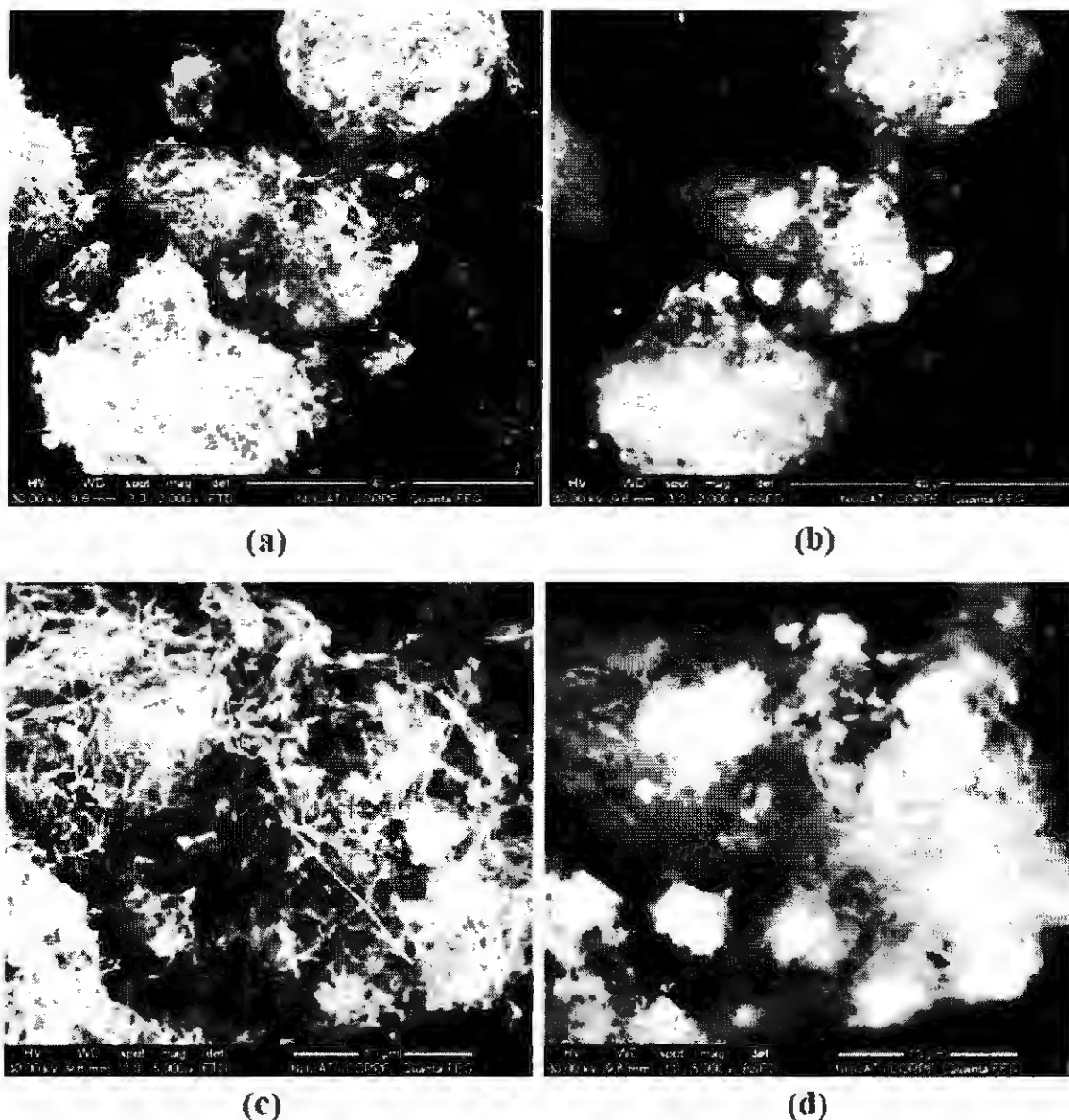


Figura 4.15 - Micrografias do catalisador Cu-Fe/NTCF. (a) e (c) detector de elétrons secundários (ETD, *Everhart-Thornley Detector*) e (b) e (d) detector de elétrons retroespalhados (BSED, *BackScatter Electron Diffraction*).

Para o catalisador Cu-Fe/NTCF observa-se um contraste de composição dado pelas partes mais claras em formatos esféricos na Figura 4.15 (c) e (d). Este contraste sugere a presença dos óxidos de Cu e Fe sobre a superfície dos NTCF, que será confirmada através da análise por EDS (Figura 4.16).

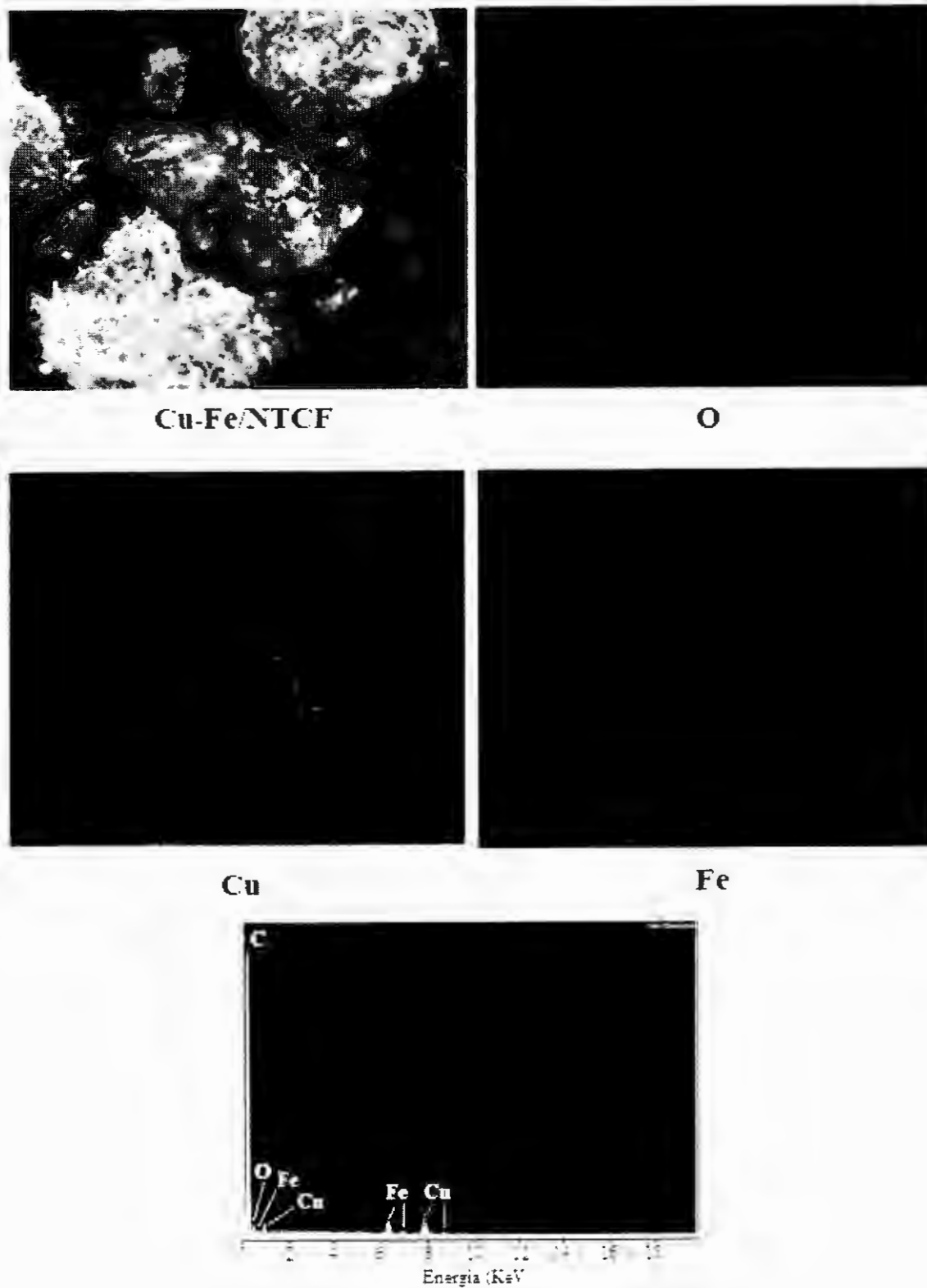


Figura 4.16 - MEV-EDS do catalisador Cu-Fe/NTCF, com identificação dos elementos O, Cu e Fe.

Com a análise de EDS (Figura 4.16), foi confirmada a presença dos óxidos de Cu e Fe sobre a superfície dos NTCTF onde as partículas de Fe encontram-se mais dispersas do que as partículas de Cu. Adicionalmente, a não visualização da fase óxida de Fe por DRX para o catalisador Cu-Fe/NTCTF pode ter ocorrido devido à elevada dispersão das partículas de Fe.

A análise semiquantitativa apresentou teores de 5,9 % em peso de Cu e 3,1 % em peso de Fe (média das áreas observadas) para o catalisador Cu-Fe/NTCTF. O espectro EDS com as intensidades das bandas de Cu, Fe, O e C é apresentado na Figura 4.16, mostrando concentrações por área de Cu e Fe mais baixas que os catalisadores monometálicos que possuem concentrações mais elevadas de teor metálico que o catalisador bimetálico Cu-Fe/NTCTF.

4.2.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A avaliação das espécies de Cu e Fe na superfície dos catalisadores foi realizada pela análise de XPS.

Os espectros XPS dos catalisadores Cu/NTCTF e Cu-Fe/NTCTF são exibidos na Figura 4.17. Os espectros de pesquisa completa das amostras (survey) na faixa de energia de ligação de 0-1400 eV, Figura 4.17 a, confirmam a presença dos elementos C 1s, O 1s e Cu 2p na superfície do catalisador Cu/NTCTF e de C 1s, O 1s, Cu 2p e Fe 2p no catalisador Cu-Fe/NTCTF.

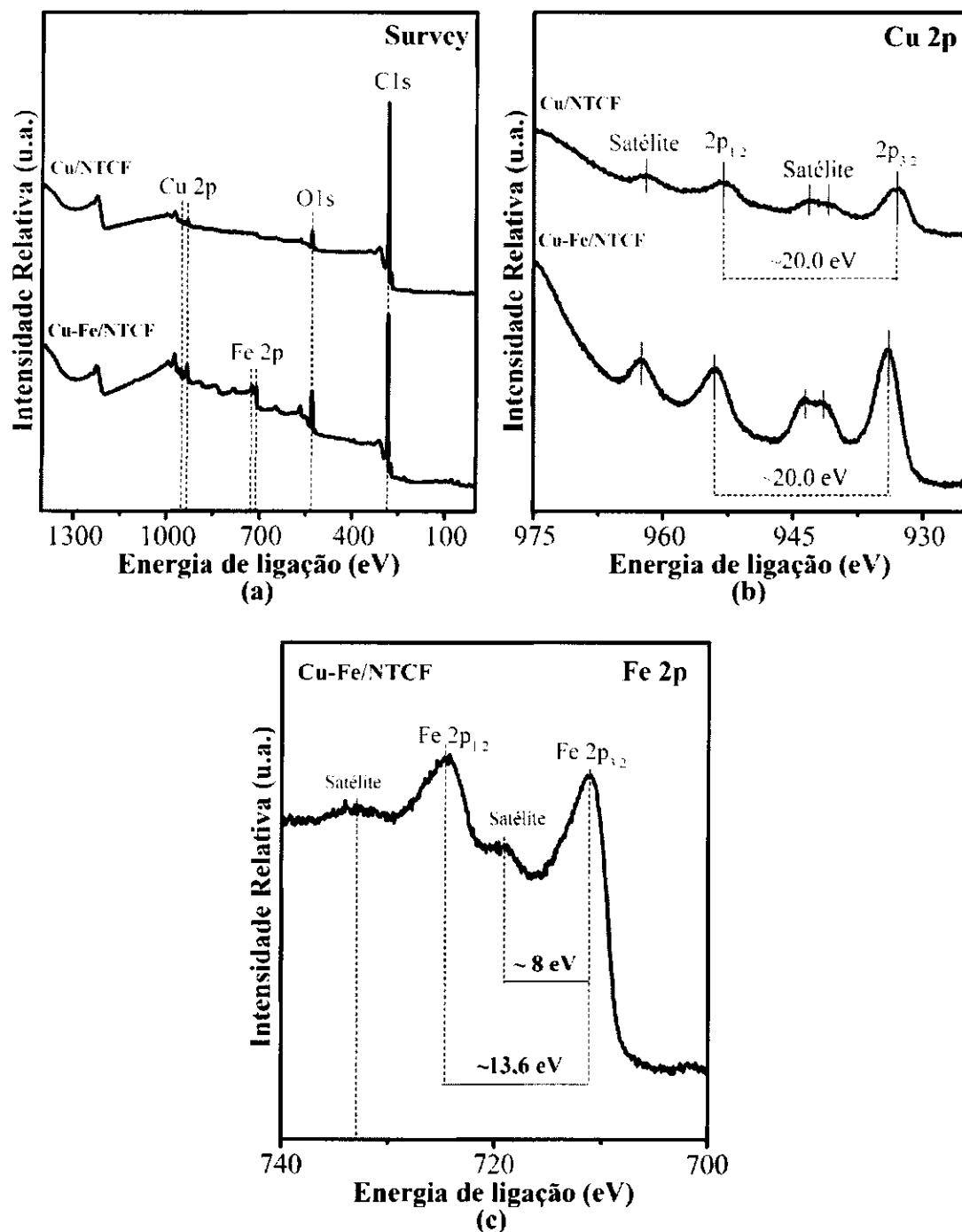


Figura 4.17- Espectros XPS dos catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF. Survey, (b) Cu 2p e (c) Fe 2p. Utilizou-se uma fonte de raios X $\text{AlK}\alpha$ monocromatizada.

Para o espectro relacionado à região de Cu 2p (Figura 4.17 b) dos catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF, é possível observar cinco picos entre 925 e 975 eV. No catalisador Cu/NTCF, os três primeiros picos centrados em 933,1, 941,0 e 943,2 eV estão associados à linha de Cu 2p_{3/2} e aos seus dois satélites *shake up*, respectivamente. Os dois outros picos, são referentes à linha de Cu 2p_{1/2} (953,1 eV) e seu satélite *shake up* (961,9

eV). O espectro do catalisador Cu-Fe/NTCF apresentou um leve deslocamento com elevação de 1 eV para as energias de ligação em comparação ao catalisador Cu/NTCF. Segundo MA *et al.* (2012), um aumento na energia de ligação do Cu 2p pode ocorrer devido a sua interação com outros óxidos, levando ao deslocamento do espectro. Para a linha de Cu 2p_{3/2}, a energia de ligação foi centrada em 934,1 eV e seus dois satélites *shake up* em 941,5 e 943,6 eV. Já para a linha Cu 2p_{1/2}, a energia de ligação foi de 954,1 eV e seu satélite de 962,5 eV. Estes resultados indicam a presença de espécies Cu²⁺ na forma de CuO (óxido de cobre II) na superfície dos catalisadores (CAO *et al.*, 2008; CHAGAS *et al.*, 2016; CHINNAPPAN *et al.*, 2018; CHOI *et al.*, 2017; CUI, WANG, 2016; LIU *et al.*, 2017; MRABET *et al.*, 2012; MOULDER *et al.*, 1992; SHI *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2015).

O espectro de Cu 2p é caracterizado pelos picos das linhas Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}. O pico Cu 2p_{3/2} é relatado como o responsável por trazer informações relevantes a respeito das espécies de Cu na superfície dos materiais (AVGOUROPOULOS, IOANNIDES, 2003; MA *et al.*, 2012; REYES-CARMONA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2018). Uma energia de ligação mais elevada entre 933,0 e 933,8 eV (AVGOUROPOULOS, IOANNIDES, 2003) e também próximo a valores entre 934,0 (ZHU *et al.*, 2015) e 934,3 eV (MA *et al.* 2012) para o Cu 2p_{3/2} associado também à presença do seu pico satélite *shake up*, são as características principais para a identificação de espécies Cu²⁺. Já a diminuição da energia de ligação para valores abaixo de 933 eV sobre esta linha juntamente com a ausência do pico satélite *shake up*, indica a presença de espécies de Cu⁺¹ ou Cu⁰ (AVGOUROPOULOS, IOANNIDES, 2003; MA *et al.*, 2012; MRABET *et al.*, 2012; REYES-CARMONA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2018).

De acordo com HEIDE (2012), o satélite *shake up* pode fornecer informações úteis em relação às espécies de Cu presentes. Para o espectro de CuO, por exemplo, o satélite *shake up* é exibido de forma considerável, enquanto que para os espectros das espécies Cu₂O e Cu⁰ isto não ocorre. Isto também confirma a presença de CuO na superfície dos catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF, já que os satélites *shake up* foram visualizados de forma definida.

A distância calculada entre as linhas Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} para os dois catalisadores foi de aproximadamente 20,0 eV (Figura 4.17 b). A mesma distância entre essas linhas

foi reportada também por WAGNER *et al.*, 1979, atribuindo o valor encontrado à presença de CuO. MOULDER *et al.*, 1992 relataram uma distância de 19,9 eV entre as linhas de Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} para a espécie Cu²⁺, como CuO.

Para o catalisador Cu-Fe/NTCF, também foi avaliado o espectro XPS do Fe 2p (Figura 4.17 c) na região entre 700 e 740 eV. Esse espectro pode ser caracterizado pela presença dos picos Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, podendo ser acompanhado ou não de seus picos satélites correspondentes. Os satélites de Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} para a espécie Fe⁺³ se apresentam de forma distinta de seus picos se comportando de forma mais visível. O óxido misto de Fe⁻² e Fe⁺³ (Fe₃O₄), é caracterizado pela ausência de satélites para os sinais 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, e o Fe⁻² (FeO) possui satélites bem próximos dos seus respectivos picos (como um ombro sobre mesmos). Já o Fe⁰ não possui picos satélites. (DESCOSTES *et al.*, 2000; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008). O espectro Fe 2p da Figura 4.17 c apresenta picos satélites bem distintos de seus respectivos picos, o que adverte para a presença da espécie Fe⁻³ sobre a superfície do catalisador.

O pico Fe 2p_{3/2} e seu pico satélite são reportados na literatura como os responsáveis por obter informações importantes sobre o estado de oxidação das espécies de Fe (DESCOSTES *et al.*, 2000; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA, HAYES, 2008). A Figura 4.17c mostra uma distância calculada entre o pico Fe 2p_{3/2} e seu pico satélite de ~8,0 eV. A presença da espécie Fe³⁺ como Fe₂O₃ pode ser caracterizada pelo aparecimento do pico satélite Fe 2p_{3/2} em aproximadamente 8,0 eV de distância acima do pico Fe 2p_{3/2}. A diferença da energia de ligação entre o pico Fe 2p_{3/2} e seu satélite associado apresenta-se mais baixo para elementos contendo Fe⁻² (4,3-6,0 eV) (DESCOSTES *et al.*, 2000; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA, HAYES, 2008).

Adicionalmente, a distância entre os picos Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} também trazem informações relevantes sobre a superfície do material (MOULDER *et al.*, 1992). A distância calculada entre as linhas Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} foi de ~13,6 eV (Figura 4.17c). Esse mesmo valor foi relatado por MOULDER *et al.*, 1992, indicando o espectro característico de Fe₂O₃. CHAGAS *et al.*, 2016 encontraram o valor de 13,2 eV para esta distância, confirmando também a presença de Fe³⁺.

No espectro XPS Fe 2p do catalisador Cu-Fe/NTCF (Figura 4.17 c) é possível observar um pico centrado em 711,1 eV, correspondente à linha Fe 2p_{3/2} com um pico satélite *shake up* em 719,1 eV. A posição para Fe 2p_{3/2} encontra-se dentro das faixas de 710,9-711,6 eV e seu pico satélite entre 717,7-719,0 eV, que é reportada na literatura como compatível com espectros de Fe₂O₃ (CAO *et al.*, 2008; CHAGAS *et al.*, 2016, DESCOSTES *et al.*, 2000; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008). Adicionalmente, difere-se das posições do pico 2p_{3/2} de Fe₃O₄ (710,6-710,8 eV), FeO (709,5-709,85 eV) e Fe⁰ (706,5-706,7 eV) (DESCOSTES *et al.*, 2000; LIU *et al.*, 2017; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008; WU *et al.*, 2014).

A linha do Fe 2p_{1/2} (Figura 4.17 c) exibiu um pico com energia de ligação em 724,7 eV com seu pico satélite em 732,9 eV. Os valores encontrados são similares àqueles reportados na literatura para a fase Fe₂O₃ (724,0-725,1) (CAO *et al.*, 2008; CHAGAS *et al.*, 2016, DESCOSTES *et al.*, 2000; MILLS, SULLIVAN, 1983; YAMASHITA; HAYES, 2008) e seu pico satélite (729,5-732,7) (CHAGAS *et al.*, 2016, DESCOSTES *et al.*, 2000; YAMASHITA; HAYES, 2008).

4.2.7 Redução com Programação de Temperatura (TPR-H₂)

A análise de TPR-H₂ foi realizada a fim de se avaliar se as condições redutoras, empregadas nos testes catalíticos, influenciam as fases ativas (óxidos) na faixa de temperatura em que a reação foi realizada. Adicionalmente, auxiliou também no entendimento das interações químicas entre as fases ativas e o suporte. A redução das amostras foi acompanhada pelos perfis de formação de H₂O exibidos na Figura 4.18.

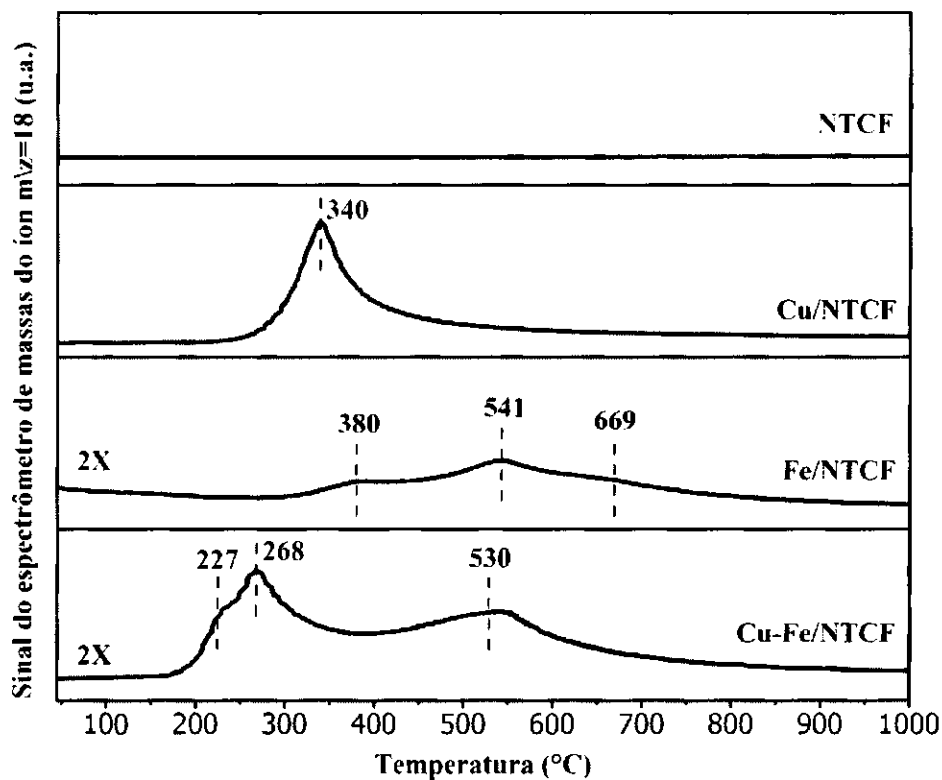


Figura 4.18 - Perfis de formação de H₂O durante a redução do suporte e dos catalisadores preparados.

Os NTCF foram avaliados quanto a sua redução. A ausência do sinal de H₂O desde a temperatura ambiente até 1000°C indica que nenhum H₂ foi consumido na análise de TPR do suporte.

O catalisador Cu/NTCF apresentou apenas um pico de redução centrado em torno de 340°C que pode ser atribuído à redução de CuO (óxido de cobre II) para Cu⁰ (cobre metálico) (Equação 3.3) (MA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009).



O resultado da análise de TPR-H₂ do catalisador Cu/NTCF está de acordo com a literatura. Alguns autores investigaram a redutibilidade de CuO puro através de TPR-H₂, encontrando apenas um único pico de consumo máximo de H₂ referente à redução de CuO a Cu⁰. Entre eles, HU *et al.* (2016) relataram um único pico de consumo máximo de H₂ a cerca de 355 °C, MA *et al.* (2010) em aproximadamente 367 °C, CAO *et al.* (2008) em 346 °C e ZHANG *et al.* (2009) em a 358 °C.

Pode-se observar que a faixa de temperaturas de redução do catalisador Cu/NTCF está bem próximo para a amostra de CuO mássico reportado pela literatura, pois provavelmente o baixo número de defeitos presentes nos NTCF observados por espectroscopia RAMAN não interferiu na temperatura de redução do catalisador. SONG *et al.* (2012) estudaram catalisadores de CuO suportados em NTC por TPR-H₂ e atribuíram o consumo de H₂ na faixa de 100–300 °C à redução de CuO para Cu⁰. Os autores concluíram que NTC com elevado número de defeitos interferem diretamente na temperatura de redução de nanopartículas de CuO. O efeito causado pelos defeitos presentes nos NTC podem levar à geração de transferência de elétrons durante o processo de redução onde a ligação Cu-O é desestabilizada facilitando a redução de CuO para Cu.

O catalisador Fe/NTCF exibiu três picos de redução em 380, 541 e 669°C. O primeiro pico em 380°C pode ser associado à redução de Fe₂O₃ (óxido de ferro III ou hematita) para Fe₃O₄ (óxido de ferro II, III ou magnetita) (Equação 3.4), enquanto que o segundo e terceiro pico em 541 e 669°C, respectivamente, podem ser atribuídos à redução múltipla de Fe₃O₄ para FeO (wustita) e Fe⁰ (ferro metálico) (Equação 3.5) (BADOGA *et al.*, 2017; CARABINEIRO *et al.*, 2012; CRUZ *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2016; JOZWIAK *et al.*, 2007; YU *et al.*, 2015). A fase wustita (FeO), como intermediário de redução de hematita, é mais estável em temperaturas acima de 570 °C e, abaixo dessa temperatura, é considerada instável, reduzindo-se facilmente a Fe⁰ (JOZWIAK *et al.*, 2007; TIERNAN *et al.*, 2001; YU *et al.*, 2015).

CAO *et al.* 2008 relataram que a redução do Fe₂O₃ puro é iniciada em aproximadamente 200 °C e apresenta três picos a cerca de 358, 550 e 750 °C. Os autores associaram um pico acentuado em 358 °C à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄, enquanto que os picos mais largos com elevado consumo de H₂ em torno de 550 e 750 °C foram atribuídos à redução múltipla de Fe₃O₄ para FeO e Fe⁰.



O catalisador bimetálico Cu-Fe/NTCF apresentou um perfil de redução com três picos em 227, 268 e 530°C. O pico em 227°C indica a redução de CuO para Cu⁰. Já o pico em torno de 268°C pode ser associado à redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e, por fim, o pico

em 530°C é correspondente à redução múltipla de Fe_3O_4 para FeO e Fe^0 . Comparando-se com os catalisadores monometálicos, é possível observar uma diminuição nas temperaturas de redução do catalisador bimetalico. O primeiro pico, referente à redução de CuO para Cu^0 , sofreu uma diminuição em sua temperatura de 113°C (340 – 227°C), o segundo pico de redução de Fe_2O_3 a Fe_2O_3 , uma diminuição de 112°C (380 – 268°C) e o terceiro pico de redução múltipla de Fe_3O_4 para FeO e Fe^0 , tornou-se apenas um pico em 530°C. Este resultado indica a possível presença de sinergismo entre as espécies Cu e Fe (CAO *et al.* 2008; SHI *et al.*, 2017) e adicionalmente, o deslocamento de temperatura também pode ser atribuído à interação metal-suporte nos catalisadores (DASIREDDY, LIKOZAR, 2017; WANG *et al.*, 2018) devido à estrutura de superfície e as diferentes propriedades eletrônicas dos NTC (WANG *et al.*, 2018).

CAO *et al.* 2008 estudaram um catalisador bimetalico à base de Cu-Fe puro por TPR- H_2 , a qual apresentou três picos de redução a cerca de 177, 212 e 650 °C. Ao comparar com o catalisador de Fe_2O_3 puro com o catalisador bimetalico observaram que o pico referente a redução múltipla de Fe_3O_4 para Fe sofreu um deslocamento de menos 100 °C (750 para 650 °C), indicando que a adição do CuO levou a uma diminuição da temperatura de redução de Fe_3O_4 para FeO e Fe. Adicionalmente, o pico de redução do CuO puro em relação ao catalisador bimetalico também sofreu redução de temperatura o que atribuíram ao provável efeito sinérgico entre CuO e Fe_2O_3 , onde as partículas de Fe_2O_3 facilitaram a redução do CuO.

O grau de redução dos catalisadores também foi calculado. O catalisador Cu/NTCF apresentou uma redução de 100%, enquanto que o catalisador Fe/NTCF teve como resultado valores maiores que 100% (160%), o que pode ser atribuído a presença de outras fases metálicas do óxido de Fe as quais não foram detectadas por DRX.

2.8 Reação superficial com programação de temperatura (TPSR)

A análise de TPSR (Figura 4.19) foi utilizada para verificar a distribuição dos produtos com o aumento da temperatura, bem como as possíveis rotas reacionais envolvidas.

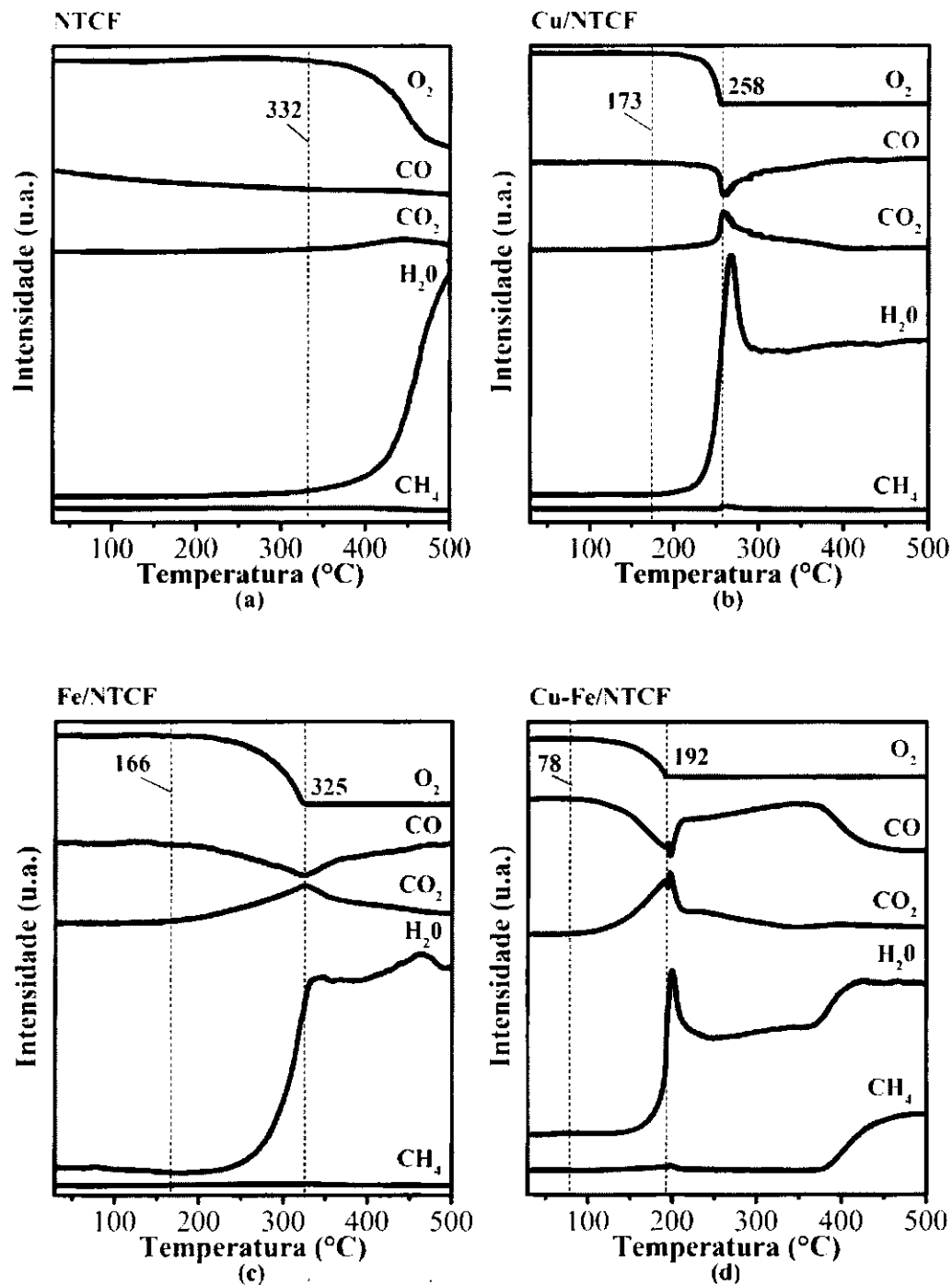


Figura 4.19 - Resultados de TPSR utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O_2 /He e CO/He, 60% (v/v) H_2 e balanço de He. (a) NTCF, (b) Cu/NTCF, (c) Fe/NTCF e (d) Cu-Fe/NTCF.

O perfil de TPSR do NTCF exibido na Figura 4.19a revelou o consumo de O_2 e a formação de H_2O a partir de 332°C. Testes em branco (sem catalisador) preliminares

indicaram que a formação de H₂O a partir da oxidação do H₂ (Equação 1.1) é favorecida com o aumento da temperatura (acima de 350°C).



O catalisador Cu/NTCF (Figura 4.19b) apresentou um perfil de TPSR com consumo de O₂ e CO com início na temperatura de 173°C e com formação de CO₂ e H₂O na mesma temperatura. Adicionalmente, um pico máximo de formação (CO₂ e H₂O) e consumo (O₂ e CO) em aproximadamente 258°C foi observado, onde o O₂ foi totalmente consumido. Estes resultados indicam a presença da reação de oxidação do H₂ (Equação 1.1) ocorrendo de forma paralela com a oxidação de CO (Equação 1.2). A formação de CH₄ (Equação 1.4 e 1.5) também foi observada em aproximadamente 258°C, levando a um consumo de H₂ da corrente de alimentação. (BU *et al.*, 2018; ILIEVA *et al.*, 2018; LENDZION-BIELUN *et al.*, 2010; MARTÍNEZ *et al.*, 2017; VENKATA *et al.*, 2017).



De acordo com BION *et al.*, 2008, a reação de PROX-CO ocorre em baixas temperaturas (25-200°C) na maioria dos catalisadores estudados e em temperaturas mais elevadas (150-300 °C) é observado o aparecimento de reações paralelas indesejáveis (oxidação do H₂ e hidrogenação de CO) à reação de oxidação de CO.

O efeito da temperatura sobre a conversão de CO e a seletividade a CO₂ na reação de PROX-CO foi abordada por LAGUNA *et al.*, 2014 e MORENO *et al.*, 2016. Segundo os autores, o aumento da temperatura (acima de 110°C) faz com que a conversão de CO e seletividade a CO₂ sejam prejudicadas, onde o O₂ é preferencialmente consumido pela reação não desejada de oxidação de H₂.

Para o catalisador Fe/NTCF (Figura 4.19c) foi observado o início do consumo de O₂ e CO juntamente com formação de CO₂ e H₂O sob a temperatura de 166°C. Em 325°C, é exibido um pico de consumo de O₂ e CO e de formação de CO₂ e H₂O, onde ocorre

também o consumo total de O_2 . Esse catalisador também foi ativo para a reação de oxidação do H_2 (Equação 1.1) de forma concorrente com a oxidação do CO (Equação 1.2), prejudicando a conversão de CO a CO_2 . Por outro lado, a formação de CH_4 não foi observada na faixa de temperatura analisada.

Comparando o catalisador bimetálico de Cu-Fe/NTCF (Figura 4.19d) com os catalisadores monometálicos Cu/NTCF e Fe/NTCF, é possível verificar que o bimetálico apresentou um perfil de TPSR com um consumo de O_2 e CO e formação de CO_2 e H_2O em uma temperatura inicial mais prematura ($78^\circ C$). O consumo total de O_2 ocorreu em aproximadamente $192^\circ C$. A formação de CH_4 também foi observada em $192^\circ C$. Para esse catalisador, os resultados mostram que as reações de oxidação do H_2 (Equação 1.1), oxidação de CO (Equação 1.2) e de formação de CH_4 (Equação 1.4 e 1.5) estão ocorrendo de forma paralela.

Os resultados de TPSR indicam que em todos os catalisadores a oxidação do H_2 ocorreu de forma paralela à oxidação do CO, o que pode acarretar em uma baixa conversão de CO e seletividade a CO_2 nos catalisadores.

4.3 Testes catalíticos

A Figura 4.20 apresenta os testes catalíticos para os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF. Foi avaliada a conversão de O_2 e CO e também a seletividade a CO_2 na reação de PROX-CO.

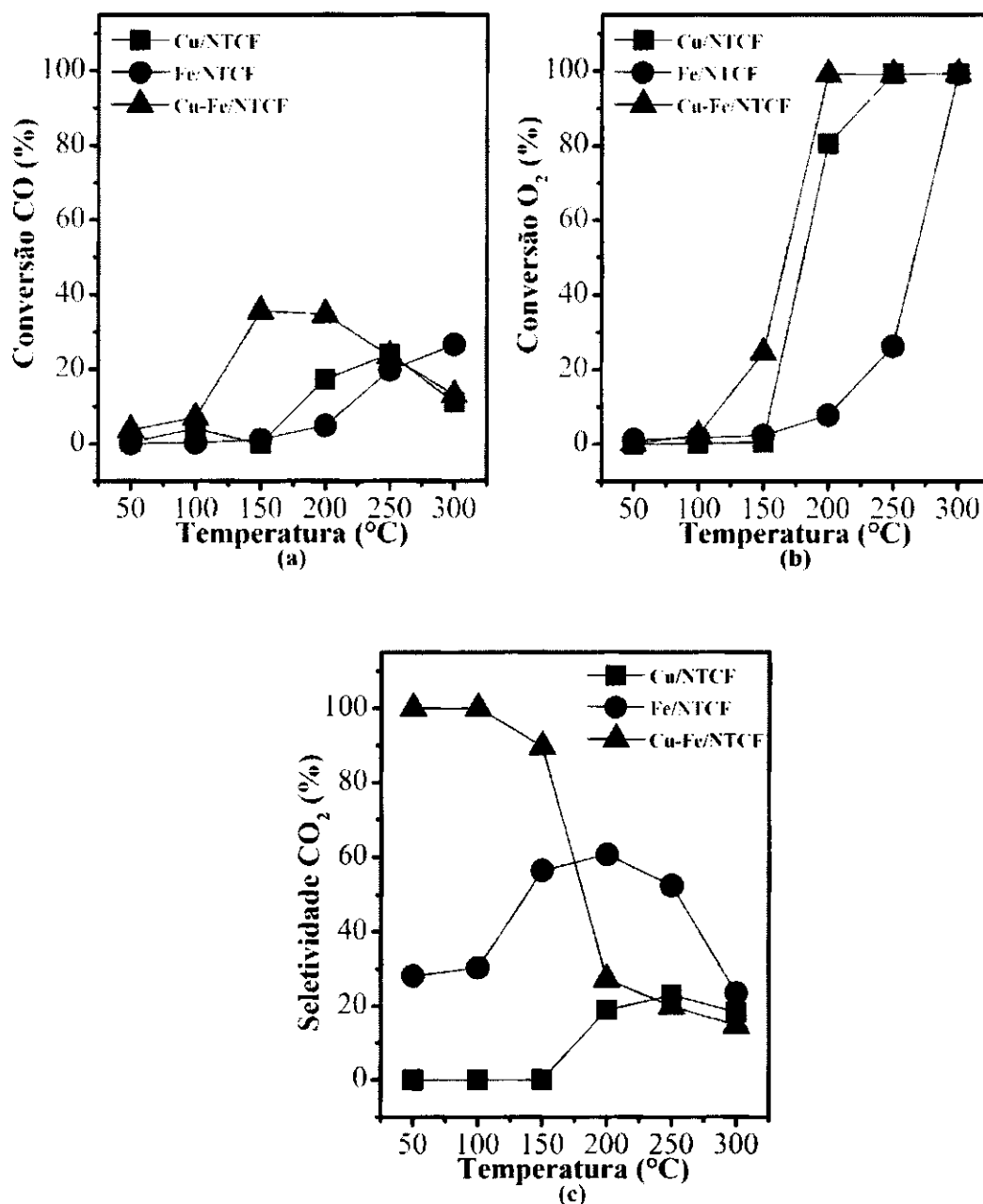


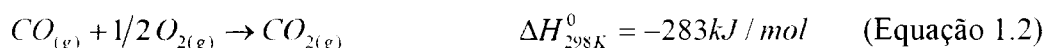
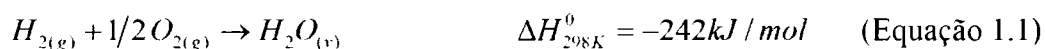
Figura 4.20 - Testes catalíticos para os catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O₂/He, 1% (v/v) CO/He, 60% (v/v) H₂ e balanço de He. (a) conversão de CO, (b) conversão de O₂ e (c) seletividade a CO₂.

O catalisador Cu/NTCF apresentou uma conversão de CO máxima de 24,1% em 250°C (Figura 4.20 a) e acima desta temperatura, é observado um decréscimo na conversão. Já o catalisador Fe/NTCF exibiu uma conversão de CO máxima de 26,6% apenas em 300°C. Por sua vez, o catalisador Cu-Fe/NTCF apresentou uma conversão de

CO máxima de 35,6% em uma temperatura mais baixa (150°C), com decréscimo de conversão após esta temperatura.

A conversão de O₂ para o catalisador Cu/NTCF se iniciou em 200°C (80,5%) (Figura 4.20 b), atingindo a conversão máxima de 99,1% em 250 °C. Já para o catalisador Fe/NTCF, a conversão de O₂ foi de apenas 2,3% a 150 °C, apresentando um crescimento gradual até 300°C (99,2%). Enquanto que o catalisador Cu-Fe/NTCF exibiu uma conversão inicial de O₂ em temperatura mais baixa, em 100°C (2,4%), atingindo em 200 °C a conversão de 99,1%.

Para os resultados de seletividade a CO₂ (Figura 4.20 c), o catalisador Cu/NTCF exibiu baixa produção de CO₂, chegando a um máximo de 23% a 250°C. Acima de 250°C, foi possível observar um decréscimo nos valores de seletividade. Nesta mesma temperatura, todo o O₂ foi consumido (99,1%) e o CO apresentou sua máxima conversão (24,1%), sofrendo um decréscimo juntamente com a seletividade a CO₂. Estes resultados indicam uma concorrência entre as reações de oxidação do H₂ (Equação 1.1) e de CO (Equação 1.2), pois a corrente se mantém contaminada com CO enquanto todo o O₂ já foi consumido. Os resultados encontrados para esse catalisador estão de acordo com as análises de TPSR, onde foi observado um consumo total de O₂ e um pico máximo de consumo de CO em 258°C. Adicionalmente, a formação de CO₂ e H₂O a partir da mesma temperatura (173°C) no TPSR também indica a presença das reações de forma concomitante.



O catalisador Fe/NTCF apresentou uma seletividade a CO₂ máxima de 60,7% em 200°C (Figura 4.20c). Acima desta temperatura, ocorreu uma diminuição da seletividade. Comparando com o consumo de O₂ (7,7%) e CO (4,8%) na mesma temperatura, verifica-se uma baixa conversão de CO apesar de um valor significativo para a seletividade a CO₂. Este resultado indica a ocorrência das reações competitivas de oxidação do CO (Equação

1.2) e a oxidação do H_2 (Equação 1.1) e estão em concordância com as análises de TPSR, as quais mostraram a presença de formação de H_2O a partir de $166^\circ C$.

A seletividade a CO_2 do catalisador bimetálico de Cu-Fe/NTCF foi de 100% em uma faixa de temperaturas mais baixas ($50 - 100^\circ C$) (Figura 4.20 c). A conversão de O_2 e CO sob a mesma temperatura foi de 2,4% e 7,0%, respectivamente. Assim como nos outros catalisadores, a presença da reação de oxidação de H_2 está ocorrendo de forma paralela a oxidação de CO.

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada utilizando-se uma temperatura isotérmica de $300^\circ C$. Como visto na Figura 4.21, os catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF foram estáveis durante as 20h de reação, sem desativação significativa. Enquanto que o catalisador Fe/NTCF exibiu uma conversão de O_2 com desativação nas primeiras horas de reação. Sua conversão de CO e seletividade a CO_2 sofreu uma diminuição não significativa a partir de 10h de reação de 24 a 19% e de 13 a 11%, respectivamente.

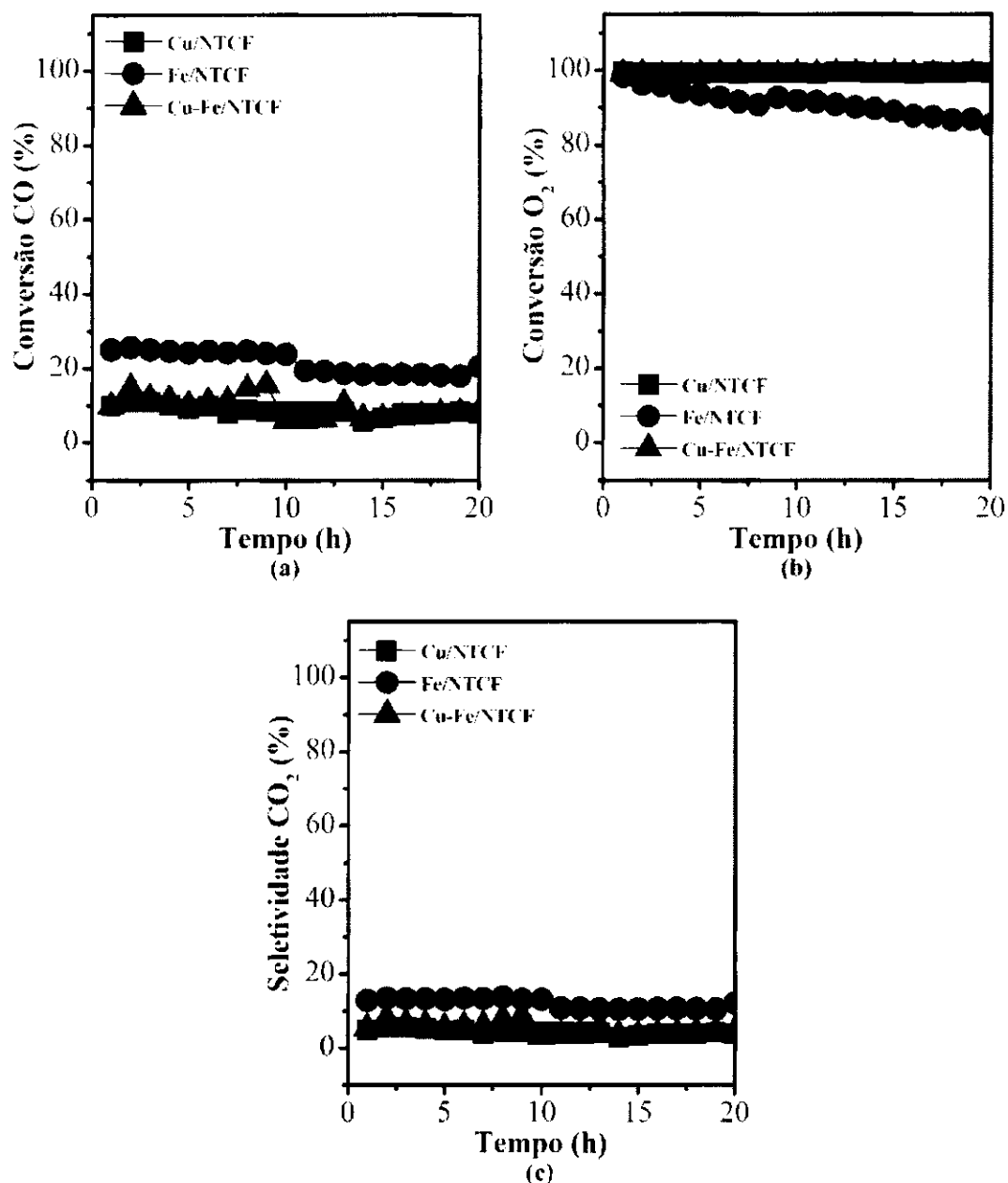


Figura 4.21 - Teste de estabilidade isotérmica a 300°C por 20 h dos catalisadores Cu/NTCF, Fe/NTCF e Cu-Fe/NTCF utilizando uma corrente de 100 mL/min da mistura reacional de 1% (v/v) O₂/He, 1% (v/v) CO/He, 60% (v/v) H₂ e balanço de He. (a) conversão de O₂, (b) conversão de CO e (c) seletividade a CO₂.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que os catalisadores sintetizados nessa dissertação não são promissores para a reação de PROX-CO. As conversões de CO foram observadas em temperaturas elevadas, o que favorece o aparecimento de reações indesejáveis de forma concomitante (BION *et al.*, 2008; LAGUNA *et al.*, 2014; MORENO *et al.*, 2016) prejudicando a oxidação preferencial do CO.

4.3.1 Difração de raios X (DRX) após teste catalítico

Após os testes catalíticos, os catalisadores foram avaliados por DRX (Figura 4.22). Todos os catalisadores mantiveram sua estrutura grafítica preservada, sustentando o pico principal em $26,3^\circ$ referente ao plano (0 0 2) e também os quatro picos secundários em $42,5$, $44,7$, $54,2$ e $77,5^\circ$ indicativos dos planos (1 0 0), (1 0 1), (0 0 4) e (1 1 0), respectivamente.

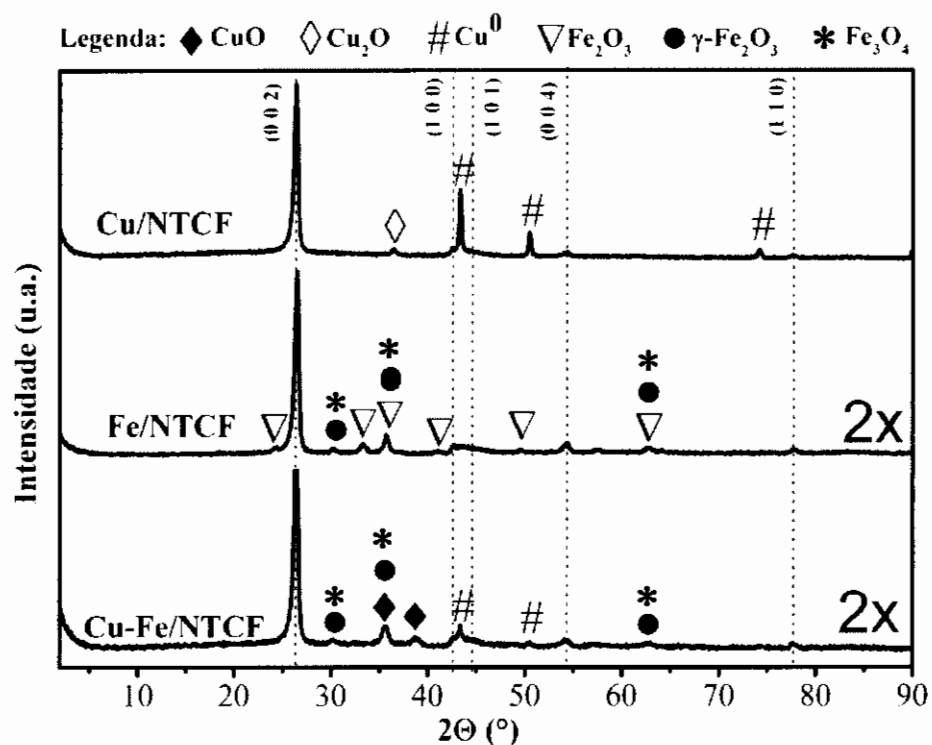


Figura 4.22 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores após os testes catalíticos. Os pontilhados assinalam os planos do grafite (PDF#41-1487), os losangos (◆) os picos referentes CuO (ficha PDF#48-1548), os losangos (◇) ao Cu₂O (PDF#05-0667), os (#) ao Cu⁰ (PDF#04-0836), os triângulos (▽) ao Fe₂O₃ (ficha PDF#33-0664), as bolas (●) ao γ-Fe₂O₃ (ficha PDF#39-1346) e os asteriscos (*) ao Fe₂O₃ (ficha PDF#19-0629).

O catalisador Cu/NTCF apresentou picos de difração referentes ao cobre metálico (Cu⁰ cúbico) em 2θ de $43,3$, $50,4$ e $74,1^\circ$ correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente. A fase cuprita (Cu₂O cúbica) também foi identificada em $36,4$ e $42,3^\circ$ referentes aos planos (1 1 1) e (2 0 0), respectivamente. Antes dos testes catalíticos

esse catalisador apresentava apenas a fase CuO (óxido de cobre II), o que evidencia sua redução parcial para Cu₂O (óxido de cobre I) e Cu⁰ no decorrer da reação.

O perfil de difração do catalisador Fe/NTCF apresentou uma mistura de três fases: Fe₂O₃ (hematita ou óxido de ferro III romboédrica), γ-Fe₂O₃ (maghemita ou óxido de ferro III cúbica) e Fe₃O₄ (magnetita óxido de ferro II, III cúbica). A fase Fe₂O₃ exibiu picos de difração em 24,1, 33,1, 35,6, 40,8, 49,5, 62,5° associados aos planos (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4) e (2 1 4), respectivamente. Os picos de difração das fases γ-Fe₂O₃ e Fe₃O₄ apresentaram-se com valores iguais para 2θ de 30,2, 35,6 e 62,5 °C correspondendo aos mesmos planos (2 2 0) (3 1 1) e (4 4 0), respectivamente. A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, e o que difere as duas fases são a sua estrutura cristalina. Após o teste catalítico, o aparecimento adicional das fases γ-Fe₂O₃ e Fe₃O₄ juntamente com a fase Fe₂O₃ (única fase presente no catalisador antes da reação), comprova que ocorreu redução do óxido de Fe durante a reação.

Para o catalisador Cu-Fe/NTCF, o perfil de difração exibiu a presença das fases CuO (tenorita monoclinica), Cu⁰ (cobre metálico cúbico), γ-Fe₂O₃ (maghemita cúbica) e Fe₃O₄ (magnetita cúbica). Na fase CuO, observou-se picos de difração em 35,4° para o plano (0 0 2) e em 38,7 ° para o plano (1 1 1). A fase Cu⁰ exibiu picos de difração em 43,3 e 50,4° correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), respectivamente. As fases γ-Fe₂O₃ e Fe₃O₄ apresentaram os mesmos picos de difração em 30,2, 35,6 e 62,5° correspondendo aos mesmos planos (2 2 0) (3 1 1) e (4 4 0), respectivamente. Esse catalisador também sofreu redução durante os testes catalíticos.

Os resultados exibidos indicam que a presença das fases parcialmente reduzidas de Cu e Fe nos catalisadores foi o fator responsável pela diminuição na conversão de CO. A desativação dos catalisadores pode ser atribuída à formação de sítios metálicos de Cu e óxidos de Fe reduzidos formados durante a reação de PROX-CO, (devido à redução parcial dos óxidos de Cu e Fe) os quais catalisaram a reação indesejada de oxidação de H₂ levando a baixa conversão de CO e seletividade a CO₂.

O tamanho de cristalito dos catalisadores após a reação catalítica (Tabela 4.10) foi obtido a partir da Equação de Scherrer e comparado com o tamanho inicial (Equação 3.1).

Tabela 4.10 - Comparação do tamanho de cristalito dos catalisadores antes e após reação catalítica.

Catalisador	Fase	Plano	Tamanho de cristalito inicial (nm)	Tamanho de cristalito após teste catalítico (nm)
Cu/NTCF	CuO	(1 1 -1)	19,6	-
	Cu ⁰	(1 1 1)	-	54,2
	Cu ₂ O	(1 1 1)	-	17,5
Fe/NTCF	Fe ₂ O ₃	(1 1 0)	13,4	13,8
	γ-Fe ₂ O ₃	(3 1 1)	-	16,3
	Fe ₃ O ₄	(3 1 1)	-	16,3
Cu-Fe/NTCF	CuO	(0 0 2)	17,9	11,4
	Cu ⁰	(1 1 1)	-	9,6
	γ-Fe ₂ O ₃	(3 1 1)	-	11,4
	Fe ₃ O ₄	(3 1 1)	-	11,4

É possível verificar a partir da Tabela 4.10 que após a redução de CuO para a fase Cu⁰ no catalisador Cu/NTCF, ocorreu um aumento considerável do tamanho de cristalito. Para o catalisador Fe/NTCF, o tamanho de cristalito também foi aumentado após a redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄. Esses resultados indicam que a desativação observada para esses catalisadores durante os testes catalíticos pode ter sido causada também pela modificação estrutural (sinterização) dos catalisadores. O tamanho de cristalito para o catalisador Cu-Fe/NTCF não sofreu acréscimo, indicando que não houve sinterização no mesmo.

4.3.2 TESTES CATALÍTICOS ADICIONAIS COM VARIAÇÃO DA CARGA

Outros testes catalíticos foram realizados variando-se a composição da carga reacional. No entanto, foram mantidas as mesmas condições operacionais utilizadas anteriormente (massa de catalisador e vazão total da mistura). Foi realizado um total de quatro testes isotérmicos na temperatura de 250°C. A Tabela 4.9 apresenta de forma detalhada a diferentes misturas reacionais utilizadas nos experimentos.

Tabela 4.9 - Cargas reacionais utilizadas nos testes catalíticos na temperatura de 250 °C.

Teste	Mistura reacional	Concentração (%)
1°	H ₂ (UP) + 5%O ₂ /He + 5%CO/He	1% O ₂
		1% CO
		60% H ₂ (UP)
		38% He
2°	He (UP) + 5%O ₂ /He + 5%CO/He	1% O ₂
		1% CO
		98% He (UP)
		1% CO
3°	H ₂ (UP) + 5%CO/He	80% H ₂ (UP)
		19% He
		1% O ₂
4°	H ₂ (UP) + 5%O ₂ /He	80% H ₂ (UP)
		19% He

Os resultados para o catalisador Cu/NTCF são apresentados nas Tabelas 4.10. O primeiro teste (H₂+O₂+CO) foi realizado para verificar a reprodutibilidade dos testes feitos anteriormente com a carga total, onde se mostrou bem reprodutível exibindo baixa conversão de CO (18,0%) e seletividade de CO₂ (18,9%) com uma conversão máxima de O₂ (98,8%). Ao retirar o H₂ da carga (2° teste), observou-se uma maior conversão de CO (44,6%) e seletividade para CO₂ (100%) com baixa conversão de O₂ (19,4%). O teste 3 (H₂+CO) não apresentou conversão de CO e nem a formação de produtos. Para o teste 4 (H₂+O₂), foi possível observar uma conversão de O₂ de 99,4%. Esse resultado pode ser atribuído à formação de água, pois os resultados de TPSR mostram a presença de H₂O a partir da temperatura de 173°C com um pico máximo em 258°C. Esses resultados advertem que com a presença do H₂, a conversão de CO é prejudicada pela reação paralela adicional de oxidação do H₂. Logo, a corrente de saída permanece contaminada com CO o que não era esperado para um catalisador PROX-CO.

Tabela 4.10 - Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Cu/NTCF.

Teste	Conversão de O ₂ (%)	Conversão de CO (%)	Seletividade a CO ₂ (%)
1°	98,8	18,0	18,9
2°	19,4	44,6	100,0
3°	-	0	0
4°	99,4	-	0

A Tabela 4.11 mostra os resultados para o catalisador Fe/NTCF, que apresentou resultados de conversão e seletividade muito similares ao do Cu/NTCF.

Tabela 4.11- Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Fe/NTCF.

Teste	Conversão de O ₂ (%)	Conversão de CO (%)	Seletividade a CO ₂ (%)
1°	22,1	16,1	50,5
2°	15,1	34,6	100
3°	-	0	0
4°	83,8	-	0

Os resultados para o catalisador Cu-Fe/NTCF são apresentados na Tabela 4.12 e foram semelhantes aos obtidos para os catalisadores monometálicos, com exceção do teste 3. No teste 3 (H₂+CO) a reação de hidrogenação do CO para a formação de metano foi favorecida devido à temperatura elevada.

Tabela 4.12 - Resultados para o teste catalítico adicional do catalisador Cu-Fe/NTCF.

Teste	Conversão de O ₂ (%)	Conversão de CO (%)	Seletividade a CO ₂ (%)	Seletividade a CH ₄ (%)
1°	99,2	19,1	17,8	0
2°	36,0	100,0	100,0	0
3°	-	39,1	0	73,1
4°	99,2	-	0	0

Os testes com variação da carga foram realizados com o objetivo de avaliar a baixa atividade dos catalisadores na reação de PROX-CO. Com a variação da carga em cada

teste foi possível verificar a resposta de cada catalisador e assim inferir o motivo pelo qual a conversão de CO a CO₂ não ocorreu de forma preferencial. Em todos os catalisadores foi possível observar que a presença do H₂ na corrente acarretava em uma menor conversão de CO. Os resultados dos testes de variação de carga aliados aos resultados de DRX das amostras após os testes catalíticos indicaram que as fases CuO e o Fe₂O₃ foram reduzidas devido à atmosfera altamente redutora, catalisando a reação de oxidação do H₂ preferencialmente. Além disso, no catalisador Cu-Fe/NTCF ocorreu a reação de hidrogenação do CO para a formação de metano durante o teste 3, sugerindo um efeito sinérgico entre os óxidos de cobre e ferro oxidados podendo ainda catalisar essa reação de forma paralela.

De acordo com YUNG *et al.*, 2008 a utilização de óxidos metálicos de transição na reação PROX-CO em altas temperaturas pode ocasionar em sua redução para óxidos de valência mais baixa ou para fases metálicas, o que pode gerar um acréscimo na atividade de oxidação do H₂ e também a formação de CH₄.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos é possível concluir que:

- ❖ A metodologia empregada para a funcionalização dos NTC através de tratamento oxidativo provavelmente não proporcionou a abertura das extremidades dos NTC e a inserção de defeitos em sua superfície, conforme comprovados pelas análises de Fisissorção de N_2 e espectroscopia RAMAN, respectivamente. A abertura de suas extremidades leva a um aumento de área específica com a exposição da superfície interna dos NTC.
- ❖ A preparação dos catalisadores monometálicos (Cu e Fe) e bimetálico (Cu-Fe) utilizando a metodologia de impregnação ao ponto úmido se mostrou satisfatória, exibindo uma distribuição homogênea dos óxidos metálicos. Apesar da baixa área específica dos NTC, as análises de MEV-EDS mostraram uma boa dispersão dos óxidos metálicos e as análises de DRX apresentaram tamanhos de cristalitos menores que 19,6 nm para os catalisadores preparados.
- ❖ As análises DRX confirmaram a presença das fases CuO e Fe_2O_3 após a metodologia de impregnação, as quais eram as fases desejadas para os catalisadores. A avaliação dos espectros XPS na região de Cu 2p dos catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF mostraram a presença apenas da espécie de Cu^{2+} na superfície dos catalisadores. Para a região Fe 2p do catalisador Cu-Fe/NTCF, apenas a espécie de Fe^{+3} foi confirmada.
- ❖ O catalisador Cu-Fe/NTCF apresentou os melhores resultados para conversão de CO e seletividade a CO_2 dentre os catalisadores avaliados. Testes catalíticos adicionais e DRX após o teste catalítico mostraram que os óxidos metálicos de Cu e Fe foram reduzidos, catalisando preferencialmente a reação indesejada de oxidação do H_2 . Adicionalmente, os cristalitos dos catalisadores Cu/NTCF e Fe/NTCF sofreram um aumento de tamanho, indicando sinterização durante a reação PROX-CO o que também é um fator prejudicial.

- ❖ A avaliação de estabilidade isotérmica mostrou que os catalisadores Cu/NTCF e Cu-Fe/NTCF foram estáveis durante as 20h de reação na temperatura de 300 °C.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Testar outras metodologias para funcionalização dos NTC a fim de se obter a abertura de suas extremidades, expondo assim sua superfície interior;
- ❖ Preparar os catalisadores utilizando outras metodologias de impregnação;
- ❖ Utilizar NTC com uma maior área superficial;
- ❖ Realizar a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a fim de caracterizar melhor os catalisadores;
- ❖ Realizar a caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para avaliar a inserção de grupos funcionais de superfície possivelmente inseridos nos NTC após o tratamento oxidativo;
- ❖ Testar os catalisadores previamente reduzidos na reação PROX-CO.
- ❖ Realizar a análise de TPR seguida de reação, para avaliar a possível presença de espécies não reduzidas nessas condições.
- ❖ Realizar testes de estabilidade em temperaturas menores que 200°C.
- ❖ Comparar os catalisadores suportados em outros materiais na reação PROX-CO;
- ❖ Realizar os testes catalíticos na presença também de CO₂ e H₂O na corrente de alimentação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASLOU, REZA MALEK; VOSOUGHI, VAHID; DALAI, AJAY K. "Comparison of nitrogen adsorption and transmission electron microscopy analyses for structural characterization of carbon nanotubes." *Applied Surface Science*, v. 419, p. 817–825, 2017.
- ABDOLLAHZADEH, M.; RIBEIRINHA, P; BOAVENTURA, M.; MENDES, A. "Three-dimensional modeling of PEMFC with contaminated anode fuel." *Energy*, v. 152, p. 939-959, 2018.
- AHMED, ADEEL; AL-AMIN, ABUL QUASEM; AMBROSE, ANGELINA F.; SAIDUR, R. "Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future." *International journal of hydrogen energy*, p.1-12, 2015.
- ALIYU, A; ABDULKAREEM, A.S.; KOVO, A.S.; ABUBAKRE, O.K.; TIJANI, J.O. AND KARIIM, I. "Synthesize multi-walled carbon nanotubes via catalytic chemical vapour deposition method on Fe-Ni bimetallic catalyst supported on kaolin." *Carbon Letters*, v. 21, p. 33-50, 2017.
- AUER, E; FREUND, A; PIETSCH, J; TACKE, T. "Carbons as supports for industrial precious metal catalysts." *Applied Catalysis A: General*, v. 173, p. 259-271, 1998.
- AVGOUROPOULOS, GEORGE; IOANNIDES, THEOPHILOS. "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method." *Applied Catalysis A: General*, v. 244, p. 155–167, 2003
- AYASTUY, J. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.. "MnO_x/Pt/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation in H₂-rich streams." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, Issues 1–4, p. 532-541, 2007.
- AYASTUY, J.L.; GURBANI, A.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. "Effect of calcination temperature on catalytic properties of Au/Fe₂O₃ catalysts in CO-PROX." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, Issue 43, , p. 19546-19555, 2016.
- BADOGA, SANDEEP; VOSOUGHI, VAHID; DALAI, AJAY K. "Performance of Promoted Iron/CNT Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of Pellet Shapes and Binder Loading." *Energy Fuels*, v. 31, p. 12633-12644, 2017.
- BALASUBRAMANIAN, VISWANATHAN. "Energy Sources Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications." *Elsevier*, 2016.
- BALAT, MUSTAFA. "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4013–4029, 2008.

- BALL, MICHAEL; WIETSCHELB, MARTIN. "The future of hydrogen-opportunities and challenges." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 615–627, 2009.
- BARBIR, FRANO. "PEM fuel cells: theory and practice." Elsevier, 2 nd ed., 2013.
- BAYKARA, SEMA Z. "Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact." *International journal of hydrogen energy*, v. 1-10, 2018.
- BION, NICOLAS; EPRON, FLORENCE; MORENO, MÁXIMO; MARIÑO, FERNANDO; DUPREZ, DANIEL. "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks." *Topics in Catalysis*, v. 51, p. 76–88, 2008.
- BLANCHETTE, STEPHEN. Jr. "A hydrogen economy and its impact on the world as we know it." *Energy Policy*, v. 36, N° 2, p. 522-530, 2008.
- BU, YIBIN; ER, SÜLEYMAN; NIEMANTSVERDRIET, J.W. (HANS); FREDRIKSSON, HANS O.A. "Preferential oxidation of CO in H₂ on Cu and Cu/CeO_x catalysts studied by in situ UV–Vis and mass spectrometry and DFT". *Journal of Catalysis*, v. 357, p. 176–187, 2018.
- BURIAN, A.; DORE, J. C.; FISCHER, H. E.; SLOAN, J. "Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction." *Physical review B*, v. 59, p. 1665-1668, number 3, 1999.
- CAO, JIAN-LIANG; YAN; WANG, XIU-LING; WANG, YU SHU-RONG; WU, SHI-HUA; YUAN, ZHONG-YONG. "Mesoporous CuO–Fe₂O₃ composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, Issue 1, p. 26-34, 2008.
- CARABINEIRO, SÓNIA A. C.; BOGDANCHIKOVA, NINA; TAVARES, PEDRO B.; FIGUEIREDO, JOSÉ L. "Nanostructured iron oxide catalysts with gold for the oxidation of carbon monoxide." *RSC Advances*, v. 2, p. 2957–2965, 2012.
- CHAGAS, CARLOS ALBERTO; SOUZA, EUGENIO F. DE; CARVALHO, MARTA C.N.A. DE; MARTINS, RUTH L.; SCHMAL, MARTIN. "Cobalt ferrite nanoparticles for the preferential oxidation of CO." *Applied Catalysis A: General*, v. 519, p. 139–145, 2016.
- CHAGAS, CARLOS ALBERTO; SOUZA, EUGENIO F. DE; MANFRO, ROBINSON L.; LANDI, SANDRA M.; SOUZA, MARIANA M.V.M.; SCHMAL, MARTIN. "Copper as promoter of the NiO–CeO₂ catalyst in the preferential CO oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 257–265, 2016.
- CHAKRAPANI N, CURRAN S, BINGQING W, AJAYAN PM, CARRILLO A, KANE RS. "Spectral fingerprinting of structural defects in plasma-treated carbon nanotubes." *J. Mater Res*; v. 18(10), p. 2515–21, 2003.
- CHEN, X. H.; CHEN, C. S.; CHEN, Q.; CHENG, F. Q.; ZHANG, G.; CHEN, Z. Z. "Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD." *Materials Letters*, v. 57, p. 734-738, 2002.

- CHIANG, YU-CHUN; LIN, WEI-HSIANG; CHANG, YUNG-CHIA. "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ oxidation." *Applied Surface Science*, v. 257, p. 2401–2410, 2011.
- CHINNAPPAN, AMUTHA; JI, DONGXIAO; BASKAR, CHINNAPPAN; QIN, XIAOHONG; RAMAKRISHNA, SEERAM. "3-Dimensional MWCNT/CuO nanostructures use as an electrochemical catalyst for oxygen evolution reaction." *Journal of Alloys and Compounds*, v. 735, p. 2311–2317, 2018.
- CHOI, JONGHOON; OH, HANA; HAN, SANG-WOOK; AHN, SEOKHOON; NOH, JAEGEUN; PARK, JOON B. "Preparation and characterization of graphene oxide supported Cu, Cu_2O , and CuO nanocomposites and their high photocatalytic activity for organic dye molecule." *Current Applied Physics*, v. 17, p. 137–145, 2017.
- CHOMA, J.; BURAKIEWICZ-MORTKA, W.; JARONIEC, M.; LI, Z. J.; KLINIK, J. "Monitoring Changes in Surface and Structural Properties of Porous Carbons Modified by Different Oxidizing Agents." *J. Colloid Interface Sci.*, v. 214, p. 438–446, 1999.
- CRUZ, M. G. A.; FERNANDES, F. A. N.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A. F.; PADRON-HERNANDEZ, E.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E. "Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis." *Catalysis Today*, v. 282, p. 174–184, 2017.
- CUERVO, M.R.; ASEDEGBEGA-NIETO, E.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S.; VEGA, A.; DONGIL, A. BELÉN; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. "Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups." *Carbon*, v. 46, p. 2096–2106, 2008.
- CUI, PING; WANG, AN-JUAN. "Synthesis of CNTs/CuO and its catalytic performance on the thermal decomposition of ammonium perchlorate." *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 20, Issue 3, p. 343–348, 2016.
- CULLITY, B.D. "Elements of X-ray diffraction." Addison-Wesley publishing company, Inc., 1956.
- DANDEKAR, A.; BAKER, R. T. K.; VANNICE, M. A. "Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS." *Carbon*, v. 36, p. 1821–1831, 1998.
- DASIREDDY, VENKATA D.B.C.; LIKOZAR, BLAŽ. "Selective catalytic reduction of NO_x by CO over bimetallic transition metals supported by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)." *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 886–900, 2017.
- DASIREDDY, VENKATA D.B.C.; LIKOZAR, BLAŽ ; VALAND, JIGNESH. "Preferential oxidation of CO in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ water–gas shift feedstocks over Cu-based carbon nanotubes-supported heterogeneous catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 237, Pages 1044–1058, 2018.

- DESCOSTES, M.; MERCIER, F.; THROMAT, N.; BEAUCAIRE, C.; GAUTIER-SOYER, M. "Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium." *Applied Surface Science*, v. 165, p. 288–302, 2000.
- GAO, MEIYI; JIANG, NAN; ZHAO, YUHONG; XU, CHANGJIN; SU, HAIQUAN, ZENG, SHANGHONG "Copper-cerium oxides supported on carbon nanomaterial for preferential oxidation of carbon monoxide." *Journal of rare earths*, v. 34, No. 1, p. 55, 2016.
- GAO, YUXIAN; XIE, KANGMIN; MI, SHIYANG; LIU, NING; WANG, WENDONG; HUANG, WEIXIN. "Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over multi-walled carbon nanotubes confined Ru catalysts." *International journal of hydrogen energy*, v. 38, p. 16665 – 16676, 2013.
- GAO, YUXIAN; XIE, KANGMIN; WANG, WENDONG; MI, SHIYANG; LIU, NING; PAN, GUOQIANG; HUANG, WEIXIN. "Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of CuO–CeO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes." *Catalysis Science Technology*, v. 5, p. 1568-1579, 2015.
- GUO, ZHEN; ZHOA, CHUNMEI; SHI, DAMING; WANG, YIFAN; JIA, XINLI; CHANG, JIE; BORGNA, ARMANDO; WANG, CHUAN; YANG, YANHUI. "Toward the decoration of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes with Fe oxides and its effect on the catalytic reaction." *Applied Catalysis A: General* 435– 436, p.131– 140, 2012.
- HEIDE, PAUL VAN DER. "X-ray photoelectron spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices." *John Wiley & Sons*, 2012.
- HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. "An overview of hydrogen production technologies." *Catalysis Today*, v. 139, p. 244-260, 2009.
- HU, XIANFENG; GAO, YUXIAN; WANG, WENDONG; CHEN, CHUSHENG. "Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of MWCNT-supported Pt-Fe catalysts." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 14079-14087, 2016.
- HU, ZHONG-PAN; ZHU, YUN-PEI; GAO, ZE MIN; WANG, GUOXIONG; LIU, YUPING; LIU, XINYING; YUAN, ZHONG-YONG. "CuO catalysts supported on activated red mud for efficient catalytic carbon monoxide oxidation." *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 23-32, 2016.
- IEO-International Energy Outlook*, 2016. Disponível em: <
[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>
- IJIMA, S. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.
- ILIEVA, L.; PETROVA A, P.; PANTALEO B, G.; ZANELLA C, R.; SOBCZAK D, J.W.; LISOWSKI D, W.; KASZKUR D, Z.; MUNTEANU E, G.; YORDANOVA

- A, I.; LIOTTA B, L.F.; VENEZIA B, A.M.; TABAKOVA, T. "Alumina supported Au/Y-doped ceria catalysts for pure hydrogen production via PROX." *International journal of hydrogen energy*, p. 1 - 13, 2018.
- JARDIM, E.O.; GONÇALVES, M.; RICO-FRANCÉS, S.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; SILVESTRE-ALBERO, J. "Superior performance of multi-wall carbon nanotubes as support of Pt-based catalysts for the preferential CO oxidation: Effect of ceria addition." *Applied Catalysis B: Environmental*, v.113–114, p. 72–78, 2012.
- JING, GUOJUAN; ZHANG, XUEJIAO; ZHANG, AIAI; LI, MENG; ZENG, SHANGHONG; XU, CHANGJIN; SU, HAIQUAN. "CeO₂-CuO/Cu₂O/Cu monolithic catalysts with three-kind morphologies Cu₂O layers for preferential CO oxidation." *Applied Surface Science*, v. 434, p. 445–451, 2018.
- JOZWIAK, W.K.; KACZMAREK, E.; MANIECKI, T.P.; IGNACZAK, W.; MANIUKIEWICZ, W. "Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres." *Applied Catalysis A: General*, v. 326, Issue 1, p. 17-27, 2007.
- JU, HYE-MI; HUH, SEUNG HUN; CHOI, SEONG-HO; LEE, HONG-LIM. "Structures of thermally and chemically reduced graphene." *Materials Letters*, v. 64, p. 357–360, 2010.
- KIANG, C.-H.; ENDO, M.; AJAYAN, P. M.; DRESSELHAUS, G. AND DRESSELHAUS, M. S. "Size Effects in Carbon Nanotubes." *Physical review letters*, v. 81, Number 9, 1998.
- KIM, YOONG AHM; YANG, KAP-SEUNG; MURAMATSU, HIROYUKI; HAYASHI, TAKUYA; ENDO, MORINOBU; TERRONES, MAURICIO AND DRESSELHAUS, MILDRED S. "Double-walled carbon nanotubes: synthesis, structural characterization, and application." *Carbon Letters*, v. 15, No. 2, p. 77-88, 2014.
- LAGUNA, O.H.; HERNÁNDEZ, W.Y.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L.M.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A.. "Gold supported on CuO_x/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX)." *Fuel*, v. 118, p. 176-185, 2014.
- LEHMAN, J. H.; TERRONES, M.; MANSFIELD, E.; HURST, K. E.; MEUNIER, V. "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes." *Carbon*, v. 49, p. 2581-2602, 2011.
- LENDZION-BIELUN', Z.; BETTAHAR, M. M.; MONTEVERDI, S.; MOSZYN'SKI, D.; NARKIEWICZ, U. "Effect of Cobalt on the Activity of CuO/CeO₂ Catalyst for the Selective Oxidation of CO". *Catal Lett*, v. 134, p.196–203, 2010.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. "Surface area and pore texture of catalysts." *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

- LI, BODONG; WANG, CHAO; YI, GUANGQUAN; LIN, HAIQIANG; YUAN, YOUZHU. Enhanced performance of Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes for CO preferential oxidation in a H₂-rich stream. *Catalysis Today* 164 (2011) 74–79
- LI, YAN-HUI; WANG, SHUGUANG; LUAN, ZHAOKUN; DING, JUN; XU, CAILU; WU, DEHAI. “Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes.” *Carbon*, v. 41, p. 1057–1062, 2003.
- LI, ZUOJIANG; PAN, ZHENGWEI; DAI, SHENG. “Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 35–42, 2004.
- LIU, HUAN; WANG, XINLU; WANG, JINXIAN; XU, HANG; YU, WENSHENG; DONG, XIANGTING; ZHANG, HONGBO; WANG, LIMIN. “High electrochemical performance of nanoporous Fe₃O₄/CuO/Cu composites synthesized by dealloying Al-Cu-Fe quasicrystal.” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 729, p. 360–369, 2017.
- LIU, ZHAO-TIE; WANG, CHUN-XIA; LIU, ZHONG-WEN; LU, JIAN. “Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-supported multi-walled carbon nanotubes: Insights into the tube-size effects.” *Applied Catalysis A: General*, v. 344, p. 114–123, 2008.
- LIU, WEI-WEN; CHAI, SIANG-PIAO; MOHAMED, ABDUL RAHMAN; HASHIM, U. “Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 1171–1185, 2014.
- LIOTTA, L.F.; CARLO, G. DI; PANTALEO, G.; VENEZIA, A.M. “Supported gold catalysts for CO oxidation and preferential oxidation of CO in H₂ stream: Support effect.” *Catalysis Today*, v. 158, p. 56–62, 2010.
- LU, SUHONG; ZHANG, CHENG; LIU, YUAN. “Carbon nanotube supported Pt-Ni catalysts for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich gases.” *International journal of hydrogen energy*, v. 36, p. 1939 – 1948, 2011.
- MA, TIAN-YI; YUAN, ZHONG-YONG. “Periodic mesoporous titanium phosphonate spheres for high dispersion of CuO nanoparticles.” *Dalton Transactions*, v. 39, p. 9570–9578, 2010.
- MA, XIAODONG; FENG, XI; HE, XUAN; GUO, HONGWEN; LV, LU; GUO, JIE; CAO, HUIQIN; ZHOU, TING. “Mesoporous CuO/CeO₂ bimetal oxides: One-pot synthesis, characterization and their application in catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene.” *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 158, p. 214–218, 2012.
- MAGALHÃES, ROBERT NEWTON SILVA HENRIQUES. “Emprego de óxidos do tipo perovskita La_{1-x}M_xCoO₃ (m = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX).” Tese de doutorado, Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ), 2010.

- MARTÍNEZ T., L.M.; LAGUNA, O.H.; LÓPEZ-CARTES, C.; CENTENO, M.A. "Synthesis and characterization of Rh/MnO₂-CeO₂/Al₂O₃ catalysts for CO-PROX reaction." *Molecular Catalysis*, v. 440, p. 9–18, 2017.
- MONTHIOUX, M.; SMITH, B.W.; BURTEAUX, B.; CLAYE, A.; FISCHER, J.E.; LUZZI, D.E. "Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation." *Carbon*, v. 39, p. 1251–1272, 2001.
- MOULDER, JOHN F.; STICKLE, WILLIAM F.; SOBOL, PETER E.; BOMBEN, KENNETH D. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy." *Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division*, 1992.
- MORENO, M. SUSANA; LÓPEZ, EDUARDO; ADROVER, M. ESPERANZA; DIVINS, NURIA J.; LLORCA, JORDI. "CO-PROX over nano-Au/TiO₂: Monolithic catalyst performance and empirical kinetic model fitting." *International journal of hydrogen energy*, v. 41, Issue 47, p. 22043–22054, 2016.
- MRABET, DRISS; ABASSI, AHMED; CHERIZOL, ROBENSON; DO, TRONG-ON. "One-pot solvothermal synthesis of mixed Cu-Ce-Ox nanocatalysts and their catalytic activity for low temperature CO oxidation." *Applied Catalysis A: General*, v. 447–448, p. 60–66, 2012.
- MILLS, P; SULLIVAN, J L. "A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy." *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 16, n. 5, p. 723–732, IOP Publishing, 1983.
- NEJATVEZIROĞLU, T. NEJAT; SAHIN, SUMMER. "21st Century's energy: hydrogen energy system." *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 1820–1831, 2008.
- OLIVEIRA, A.C.; MARCHETTI, G. S. AND RANGEL, M. DO CARMO. "The effect of the starting material on the thermal decomposition of iron oxyhydroxides." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, p. 233–240, 2003.
- OVEJERO, G.; SOTELO, J. L.; ROMERO, M. D.; RODRIGUEZ, A.; OCAN, M. A.; RODRIGUEZ, G.; GARCÍ, J. "Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity." *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 2206–2212, 2006.
- PAN, XIULIAN; BAO, XINHE. "The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis." *Accounts of Chemical Research*, v. 44, p. 553–62, 2011.
- PARK, EUN DUCK; LEE, DOOHWAN; LEE, HYUN CHUEL. "Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream." *Catalysis Today*, v. 139, p. 280–90, 2009.
- PENG, YUN; LIU, HEWEN. "Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, v. 45, p. 6483–6488.

- QUINET, ELODIE; PICCOLO, LAURENT; MORFIN, FRANCK; AVENIER, PRISCILLA; DIEHL, FABRICE; CAPS, VALÉRIE; ROUSSET, JEAN-LUC. "On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation." *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 384-389, 2009.
- REYES-CARMONA, ÁLVARO; ARANGO-DÍAZ, ANA; MORETTI, ELISA; TALON, ALDO; STORARO, LORETTA; LENARDA, MAURIZIO; JIMÉNEZ-LÓPEZ, ANTONIO; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, ENRIQUE. "CuO/CeO₂ supported on Zr doped SBA-15 as catalysts for preferential CO oxidation (CO-PROX)." *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 4382-4387, 2011.
- REZNIK, D.; O LK, C. H.; NEUMANN, D. A.; COPLEY, J. R. D. "X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles." *Physical Review B*, v. 52, p. 116, 1995.
- RODRIGUEZ-REINOSO, FRANCISCO. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis." *Carbon*, v. 36, p. 159-175, 1998.
- SAITO, YAHACHI; YOSHIKAWA, TADANOBU; BANDOW, SHUNJI; TOMITA, MASATO; HAYASHI, TAKAYOSHI. "Interlayer spacings in carbon nanotubes." *Physical Review B*, v. 48, Number 3, 1993.
- SAVILLE, PAUL; NOREN, BRAD; HOLLEY, JESSICA. "Characterization of carbon nanotubes and carbon nanotube-epoxy composites." *Defence Research and Development Canada, Scientific Report*, 2015.
- SCHEIBE, BLAZEJ; BOROWIAK-PALEN, EWA; KALENCZUK, RYSZARD J. "Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization." *Materials Characterization*, v. 61, p.185-191, 2010.
- SCHMAL, MARTIN. "Catálise heterogênea. Capítulo 6: Preparação de catalisadores". Rio de Janeiro: Sinergia: COPPE/UFRJ, p. 169, 2012.
- SCIRÈ, SALVATORE; FIORENZA, ROBERTO; GULINO, ANTONINO; CRISTALDI, ANDREA; RICCOBENE, PAOLO M. "Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over ZSM5 zeolites supported Ru catalysts: An investigation on the role of the support and the Ru particle size. *Applied Catalysis A: General*, v. 520, p. 82-91, 2016.
- SEEG-Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa, 2016. Disponível em: <<http://plataforma.seeg.eco.br/sectors/energia>>
- SEHRAWA, POONAM; JULIEN, C.; ISLAM, S.S. "Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review." *Materials Science and Engineering B*, v. 213, p. 1-40, 2016.
- SERP, PHILIPPE; CASTILLEJOS, EVA. "Catalysis in carbon nanotubes." *Chem Cat Chem*, v. 2, ISSUE 1, p. 41-47, 2010.
- SERP, PHILIPPE; CORRIAS, MASSIMILIANO; KALCK, PHILIPPE. "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis." *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 337-358, 2003.

- SHANOV, V., YUN, Y., SCHULZ, M. J. "Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review)", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 41, n. 4, p. 377 – 390, 2006.
- SHARMA, SUNITA; GHOSHAL, SIB KRISHNA. "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1151–1158, 2015.
- SHI, XINPING ; YU, HAIBING ; GAO, SHAN; LI, XIAOYUN; FANG, HUIHUANG; LI, RONGJUN; LI, YUYANG; ZHANG, LIJIE ; LIANG, XUELIAN; YUAN, YOUZHU. "Synergistic effect of nitrogen-doped carbon-nanotube supported cu–fe catalyst for the synthesis of higher alcohols from syngas." *Fuel*, v. 210, p. 241–248, 2017.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." *Pure Appl. Chem.*, v. 57, p. 603– 619, 1985.
- SINIGAGLIA, TIAGO; LEWISKI, FELIPE; MARTINS, MARIO EDUARDO SANTOS; SILUK, JULIO CEZAR MAIRESSE. "Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, Issue 39, p. 24597-24611, 2017.
- SNYTIKOV, P. V., POPOVA, M. M.; MEN, Y.; REBROV, E.V.; KOLB, G.; HESSEL, V.; SCHOUTEN, J.C.; SOBYANIN, V.A. "Preferential CO oxidation over a copper–cerium oxide catalyst in a microchannel reactor." *Applied Catalysis A: General*, v. 350, N° 1, p. 53-62, 2008.
- SONG, CHUNSHAN. "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century." *Catalysis Today*, v. 77, pp. 17-49, 2002.
- SPADA, MATTEO; BURGHERR, PETER; ROUELLE, PIERRE BOUTINARD. "Comparative risk assessment with focus on hydrogen and selected fuel cells: Application to Europe." *International journal of hydrogen energy*, v. 43, p. 9470-9481, 2018.
- SONG, SHAOQING; JIANG, SHUJUAN. "Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO/CNTs: The promoting effect of the defects of CNTs on the catalytic activity and selectivity." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, p. 346-350, 2012.
- TANG, CHANGJIN; SUN, JINGFANG; YAO, XIAOJIANG; CAO, YUAN; LIU, LICHEN; GE, CHENGYAN; GAO, FEI; DONG, LIN. "Efficient fabrication of active CuO-CeO₂/SBA-15 catalysts for preferential oxidation of CO by solid state impregnation". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 146, p. 201-212, 2014.
- THOMASON, A. H.; LALK, T.R.; APPLEBY, A.J. "Effect of current pulsing and self-oxidation" on the CO tolerance of a PEM fuel cell." *Journal of Power Sources*, v.135, p. 204-211, 2004.

- THOMMES, MATTHIAS; KANEKO, KATSUMI; NEIMARK, ALEXANDER V.; OLIVIER, JAMES P.; RODRIGUEZ-REINOSO, FRANCISCO; ROUQUEROL, JEAN AND SING, KENNETH S. W. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure Appl. Chem.*, v. 87(9-10): p. 1051-1069, 2015.
- TIERNAN, MICHAEL. J.; BARNES, PHILIP. A.; PARKES, GARETH. M. B. "Reduction of Iron Oxide Catalysts: The Investigation of Kinetic Parameters Using Rate Perturbation and Linear Heating Thermoanalytical Techniques." *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 220-228, 2001.
- YAMASHITA, T.; HAYES, P. "Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials." *Applied Surface Science*, v. 254, n. 8, p. 2441-2449, 2008.
- YU, SHIYONG; ZHANG, TAO; XIE, YANHONG; WANG, QINGHUA; GAO, XUECHUAN; ZHANG, RENFEI; ZHANG, YULONG; SU, HAIQUAN. "Synthesis and characterization of iron-based catalyst on mesoporous titania for photo-thermal F-T synthesis." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, Issue 1, p. 870-877, 2015.
- YUAN, XIAO-ZI; LI, HUI; ZHANG, SHENGSHENG; MARTIN, JONATHAN; WANG HAIJIANG. "A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols." *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 9107-9116, 2011.
- YUNG, MATTHEW M.; ZHAO, ZHONGKUI; WOODS, MATTHEW P.; OZKAN, UMIT S. "Preferential oxidation of carbon monoxide on $\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 279, Issue 1, p. 1-9, 2008.
- WAGNER, C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E.; MOULDER, J.F.; MULLENBERG, G.E. "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy." *Physical Electronics Division*, 1979.
- WANG, CHAO; LI, BODONG; LIN, HAIQIANG; YUAN, YOUZHU. "Carbon nanotube-supported Pt-Co bimetallic catalysts for preferential oxidation of CO in a H_2 -rich stream with CO_2 and H_2O vapor". *Journal of Power Sources*, v. 202, p. 200- 208, 2012.
- WANG, LI; CHEN, JIULING; GE, LEI; RUDOLPH, VICTOR; ZHU, ZHONGHUA. "Difference in the cooperative interaction between carbon nanotubes and Ru particles loaded on their internal/external surface." *RSC Advances*, v.3, p. 12641-12647, 2013.
- WANG, FANG. "Effect of support carbon materials on Ag catalysts used for CO oxidation in the presence and absence of H_2 ." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, Issue 4, Part A, p. 4258-4262, 2016.
- WANG, TAO; ZHANG, XINYU; LIU, JUN; LIU, HANZI; GUO, YONGHONG; SUN, BAOMIN. "Plasma-assisted catalytic conversion of NO over Cu-Fe catalysts supported on ZSM-5 and carbon nanotubes at low temperature." *Fuel Processing Technology*, v. 178, p. 53-61, 2018.

- WU, F.; HUANG, R.; MU, D.; WU, B.; CHEN, S.. "New synthesis of a Foamlike $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite via a self-expanding process and its electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 19254-19264, 2014.
- VENKATA D.B.C. DASIREDDY, JIGNESH VALAND, BLAŽ LIKOZAR. "PROX Reaction of CO in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ Water–Gas Shift (WGS) Feedstocks over Cu–Mn/ Al_2O_3 and Cu–Ni/ Al_2O_3 Catalysts for Fuel Cell Applications". *Renewable Energy*, 2017.
- VOLDSUND, MARI; JORDAL, KRISTIN; ANANTHARAMAN, RAHUL. "Hydrogen production with CO_2 capture." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 4969-4992, 2016.
- ZARBIN, ALDO. J. G. "Química de (nano)materiais." *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- ZHANG, HAO; ZHAO, XIAOZHOU; WANG, SHUANG; ZENG, SHANGHONG; SU, HAIQUAN. "Change of Cu^+ species and synergistic effect of copper and cerium during reduction oxidation treatment for preferential CO oxidation." *Applied Surface Science*, v. 441, p. 754-763, 2018.
- ZHANG, HUA; LIN, DONGRONG; XU, GUITING; ZHENG, JINBAO; ZHANG, NUOWEI; LI, YUNHUA; CHEN, BING H. "Facile synthesis of carbon supported Pt nanoparticles with Fe-rich surface: A highly active catalyst for preferential CO oxidation." *International journal of hydrogen energy*, v. 40, p. 1742-1751, 2015.
- ZHANG, HUI; CAO, JIAN-LIANG; SHAO, GAO-SONG; YUAN, ZHONG-YONG. "Synthesis of transition metal oxide nanoparticles with ultrahigh oxygen adsorption capacity and efficient catalytic oxidation performance." *Journal of Materials Chemistry*, v.19, p. 6097–6099, 2009.
- ZHANG, J.; ZOU, H.; QING, Q.; YANG, Y.; LI, Q.; LIU, Z.; GOU, X.; DU, Z.. "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes." *J. Phys. Chem. B*, v.107, p. 3712–3718, 2003.
- ZHANG, XIONGWEN; CHAN, HWA SIEW; HO, HIANG KWEE; TAN, SIEW-CHONG; LI, MENGYU; LI, GUOJUN; LI, JUN; FENG, ZHENPING. "Towards a smart energy network: the roles of fuel/ electrolysis cells and technological perspectives." *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 6866-6919, 2015.
- ZHU, W.Z.; MISER, D.E.; CHAN, W.G.; HAJALIGOL, M.R.. "Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit." *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 638–647, 2003.
- ZHU, XINBO; GAO, XIANG; QIN, RUI; ZENG, YUXUAN; QU, RUIYANG; ZHENG, CHENGHANG; TU, XIN. "Plasma-catalytic removal of formaldehyde over Cu–Ce catalysts in a dielectric barrier discharge reactor." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170–171, p. 293-300, 2015.